

N^o D'ORDRE :
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
(mention Sciences)

PAR

V. A. PERTZOFF, M. A.

1^{re} THESE. — Pouvoir rotatoire des ions de l'acide d-glutamique.

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 13 Mai 1937 devant la Commission d'Examen

MM. GODECHOT *Président.*

DURAND } *Assesseurs.*

Mlle CAUQUIL }

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITÉ

(PIERRE-ROUGE)

1937

**Pouvoir rotatoire des ions
de l'acide d-glutamique**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :
20

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
(mention Sciences)

PAR

V. A. PERTZOFF, M. A.

1^{re} THESE. — Pouvoir rotatoire des ions de l'acide d-glutamique.

2^e THESE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 13 Mai 1937 devant la Commission d'Examen

MM. GODECHOT *Président.*

DURAND }
Mlle CAUQUIL } *Assesseurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA CHARITE

(PIERRE-ROUGE)

1937

FACULTÉ DES SCIENCES

DE

L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

MM.

Doyen M. GODECHOT, Correspondant de l'Institut, Professeur
de Chimie.

Doyen honoraire ... S. DAUTHEVILLE.

Professeurs honoraires ... } E. FABRY, O. DUBOSQ. J. CURIE, F. BEAULARD
DE LENAIZAN, et E. BATAILLON.

Maîtres de Conférences honoraires M. VOULMIER, E. de ROUVILLE
et F. MOURGUES.

MM.

Professeurs . .	{	J. PAVILLARD	Botanique.
		J. CABANNES, Correspondant de l'Institut.	Physique.
		G. REBOUL	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		E. CHATTON Correspondant de l'Institut,	Zoologie et Biologie
			générale.
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		R. JACQUES	Mathématiques.
		J. DURAND	Chimie.
Ch. BOUHET	Minéralogie.		

MM.

Maîtres de Conférences. P. MATHIAS..... Zoologie
M. THORAL, *Chargé de Chaire*, Géologie

MM.

Secrétaire A. BABY.

Secrétaire honoraire.. L. DUBOIS.

Membres du Jury :

M. GODECHOT.....	Président.
M. DURAND	}
Mlle CAUQUIL	
	Assesseurs.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR M. GODECHOT

Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Membre correspondant de l'Institut,

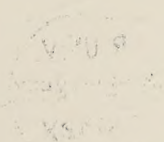
Officier de la Légion d'Honneur.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR J.-F. DURAND

Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences,

Chevalier de la Légion d'Honneur.

*Hommage de ma respectueuse reconnais-
sance et de mon profond dévouement.*



INTRODUCTION

Les expériences que nous allons décrire se rapportent à l'étude du pouvoir rotatoire des ions de l'acide d-glutamique. Cet ampholyte peut exister sous forme de quatre ions différents : dans les solutions acides nous avons un ion monovalent, au point isoélectrique la molécule a une charge négative et une positive. Avec un équivalent de base nous avons l'ion à triple charge et finalement, dans la solution alcaline, nous avons un ion bivalent. En conséquence, cet ampholyte est un sujet exceptionnel pour une étude de l'influence de la charge sur le pouvoir rotatoire de la molécule.

Nous avons commencé par une étude de ces ions en solution diluée, surtout du point de vue de l'application de la loi des masses. Dans ces recherches, nous avons suivi les voies déjà tracées par Vlès et Vellinger et, plus tard, par Levene et ses collaborateurs ; nous avons eu l'occasion de réviser et d'interpréter les principes sur lesquels se fonde cette théorie.

Nous avons entamé alors l'étude de l'influence de la concentration sur le pouvoir rotatoire de ces ions. Ces recherches sont suivies d'une étude de quelques propriétés physiques de ces ions.

Nos résultats indiquent que les différents ions de l'acide glutamique réagissent d'une façon tout à fait individuelle vis-à-vis de la concentration. L'ion monovalent est vraiment indépendant de la dilution ; l'ion bivalent est déjà sensible aux variations de la concentration ; finalement, l'ion à trois charges est très

variable au point de vue du pouvoir rotatoire : une augmentation progressive des charges multiplie les anomalies.

Ces recherches nous ont aussi permis d'établir les pouvoirs rotatoires caractéristiques de ces ions à la dilution infinie.

* * *

Je tiens à remercier tout spécialement Monsieur GODECHOT, Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier, qui, par son bienveillant accueil, a permis et facilité ces recherches.

Je dois également exprimer ma profonde gratitude à Monsieur VIÈLES, qui a eu la bonté de lire ces pages et de m'aider de ses conseils.

Il m'est agréable de remercier aussi Monsieur BUSSAGET, dont la technique parfaite a été pour moi une aide précieuse, sans oublier les constructeurs de mes tubes de grande longueur, Messieurs SIMON, dont la mécanique de précision et le dévouement ont permis de surmonter les difficultés techniques, et Monsieur LEGALLAIS, souffleur de verre, dont le travail délicat et soigné a permis la construction de mes tubes polarimétriques.

Je garde une dette de reconnaissance envers Monsieur PEYCHÈS du Laboratoire de Monsieur le Professeur DARMOIS, dont la résolution des questions techniques dans la construction des tubes de 3 mètres m'a considérablement aidé pour la construction de mes tubes de 4 mètres.

Institut de Chimie,
Montpellier,
Mars 1937.

PREMIÈRE PARTIE

Technique des Mesures Polarimétriques

§ 1. — Polarimètre et Monochromateur.

Le polarimètre que nous avons utilisé pour nos recherches est le polarimètre de précision de la maison Jobin et Yvon. Il donne, par lecture directe, le centième de degré, mais on peut obtenir une précision de $0,005^{\circ}$. Tous les prismes, polariseurs et analyseurs, sont à champ normal, du type Glazebrook. Les plages (prisme de Lippich) du modèle utilisé sont à l'analyseur. Cette disposition offre l'avantage de donner toujours une ligne de séparation nette, même si le liquide examiné est légèrement trouble. Le polariseur est monté avec un système collecteur, qui comprend une lentille convergente fixe et une lentille divergente mobile. Le rôle de ce système collecteur est d'assurer, dans les diverses positions du polariseur, un éclairage aussi fort et uniforme que possible.

Le monochromatisme est obtenu en faisant passer la lumière de l'arc au mercure à travers un monochromateur de Bruhat à déviation constante et muni d'une graduation en longueurs d'ondes, sur laquelle l'opérateur peut lire la longueur d'onde de la raie utilisée.

Comme nous avons employé dans nos recherches des tubes d'une longueur de 2 à 40 décimètres, il était nécessaire que le système optique puisse se déplacer dans le sens de la longueur. Pour obtenir ce résultat, nous avons monté le polarimètre sur un banc d'optique de 5 mètres de long, formé de deux parties de 2 m. 50, d'abord rabotées ensemble et jointes. Le banc est muni de vis calantes ; son horizontalité est soigneusement vérifiée avant chaque utilisation.

Nous avons abandonné la lentille servant généralement de condensateur du monochromateur et nous lui avons substitué des lentilles de plus grand diamètre, ajustées dans un tube métallique, de manière qu'on puisse les déplacer dans le sens de la longueur du tube. L'une des extrémités de ce tube est raccordée à la lampe à vapeur de mercure et l'autre au mono-

chromateur, de façon à empêcher toute sortie de lumière hors de l'appareil.

Ce système améliore considérablement l'éclairage, ce qui est la chose essentielle pour les mesures faites avec des tubes d'une aussi grande longueur.

§ 2. — Tubes polarimétriques et systèmes de remplissage.

Outre les qualités optiques nécessaires, un tube polarimétrique doit également répondre à certaines exigences d'expérimentation. Dans certaines de nos mesures, nous avons utilisé des solutions

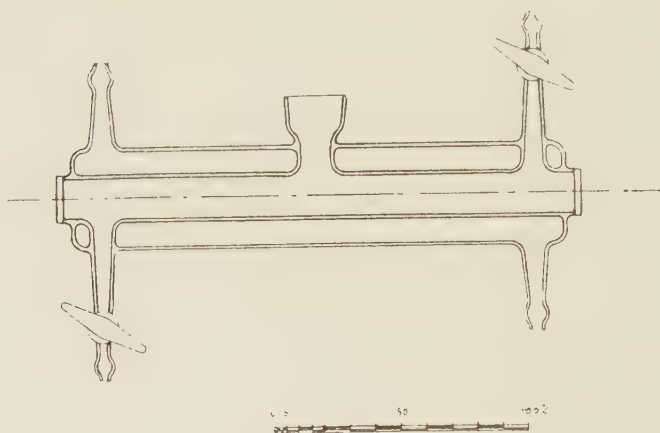


FIG. I. — Un tube polarimétrique de 2 décimètres.

légèrement alcalines et dépourvues de pouvoir tampon. Dans ces cas, il était indispensable d'éviter tout contact avec le gaz carbonique, surtout lors des mesures de longue durée.

En conséquence, il était nécessaire de construire des tubes tels, que leur remplissage, ainsi que la dilution des solutions, puisse se faire sans contact immédiat avec l'air.

Nous avons représenté à l'échelle, sur la fig. I, un des tubes

de 2 dm. utilisés dans nos recherches. La même disposition a été conservée dans les tubes de plus grande longueur : 5 et 10 dm. Nous les avons fait fabriquer en verre d'Iéna, par Wilh. K. Heinz (Stützerbach, Allemagne) et les deux bouts ont été rodés plans parallèles, par Jobin et Yvon (Paris). Leur longueur connue donne une précision d'environ 0,1 %. Les obturateurs sont collés au tube au moyen de baume du Canada, ou encore de ciment Duco (Du Pont) qui sèche plus vite et nous a donné entière satisfaction. Le joint entre le tube et l'obturateur ne dure guère environ un mois lorsqu'on utilise des solutions alcalines ou acides, surtout aux températures relativement élevées. En se détériorant, le joint devient opaque. D'ailleurs, l'obturateur lui-même étant peu résistant à l'action des acides et des bases, doit, à la longue, être remplacé.

Comme on peut le remarquer sur la fig. I, le tube porte trois ouvertures, dont deux sont munies de robinets rodés et la troisième est en forme d'entonnoir. Cette dernière est utilisée exclusivement pour supporter un thermomètre au moyen d'un bouchon de caoutchouc rigoureusement ajusté. Le pouvoir rotatoire de certains des ions étudiés ayant un grand coefficient de température, le contrôle de la température elle-même est essentiel. L'ouverture inférieure est utilisée pour le remplissage du tube avec la solution à observer, et l'ouverture supérieure pour aspirer cette solution depuis l'appareil de remplissage. L'ouverture supérieure, de plus, peut être mise à volonté en communication avec l'appareil de remplissage.

Ce dernier consiste en un ballon Pyrex rond, de la capacité d'un litre pour les petits tubes et de 6 litres pour les tubes de 4 m. de longueur.

Le ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc à quatre trous ; dans l'un, passe un tube qui descend jusqu'au fond du ballon. La partie extérieure de ce tube, formée de deux segments unis par des joints rodés, est reliée au tube polarimétrique par un morceau de tube en caoutchouc de bonne qualité.

Par un deuxième trou passe un autre tube relié à une batterie de flacons laveurs munis de barboteurs en verre poreux et contenant une solution à 15 % de soude. Il peut être relié

à volonté, soit aux flacons laveurs, soit au tube polarimétrique. Tout l'air pénétrant dans les ballons barbote auparavant dans les laveurs. Ce dispositif est visible sur la fig. II, à droite.

Par un troisième trou, pénètre dans le ballon un tube vertical dont l'extrémité est coudée à angle droit. Ce tube est également relié aux flacons laveurs. Par ce tube, toute autre ouverture étant fermée, nous aspirons l'air du ballon et créons ainsi un courant d'air qui passera à travers la solution contenue dans le ballon et la mélangera. Les détails de ce système sont visibles sur la fig. II.

Par le quatrième trou passe un tube court, d'un assez grand diamètre, terminé dans sa partie extérieure par un tube de caoutchouc muni d'une pince de Mohr. Cette ouverture est utilisée pour introduire des réactifs ou des solutions.

Le tube polarimétrique est rempli par le procédé suivant :

Tout d'abord, le système entier est balayé par un courant d'air dépourvu de CO_2 . Ce courant d'air a été réalisé en ouvrant la communication entre le ballon et les flacons laveurs et en créant un vide partiel à l'ouverture supérieure du tube polarimétrique. La solution est alors introduite, dans le cas des petits tubes, en les remplissant directement, et dans le cas des tubes de 2 à 4 m., en aspirant la solution dans le tube par les moyens déjà décrits.

A la fin des mesures, on ouvre le robinet inférieur qui relie le tube au ballon et l'on met en même temps le tube en communication avec l'air du ballon au moyen du robinet supérieur. La solution descend alors dans le ballon. Lorsque nous voulons observer l'effet de la dilution sur nos solutions, nous introduisons dans l'appareil de remplissage un poids connu d'eau distillée. Si nous connaissons le poids de la solution déjà introduite, le poids total du mélange dans l'appareil se trouve également connu. Les densités des solutions ont été déterminées par des mesures indépendantes et par des moyens que nous décrirons à la fin de cet exposé.

Le mélange des deux liquides est rendu homogène par brassage, au moyen d'un courant d'air et en vidant et remplissant le tube polarimétrique deux ou trois fois.

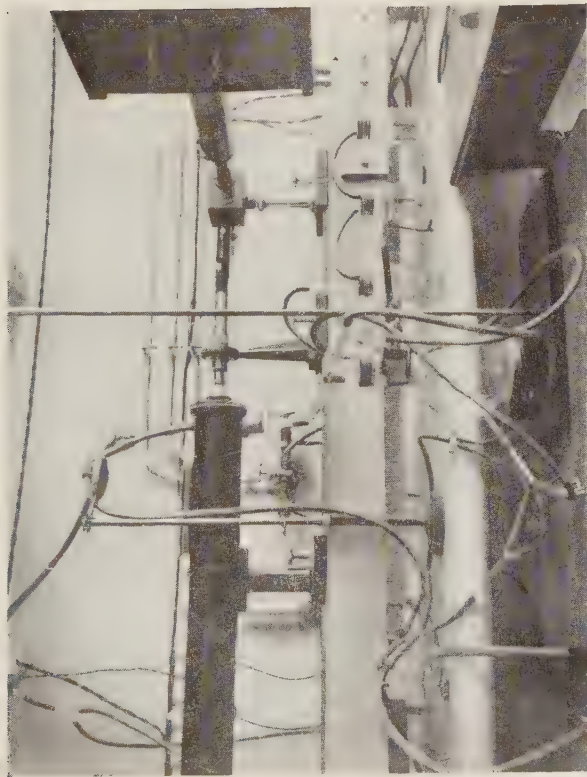


FIG. II. — Le polariseur, un tube de 2 mètres et l'appareil de remplissage.

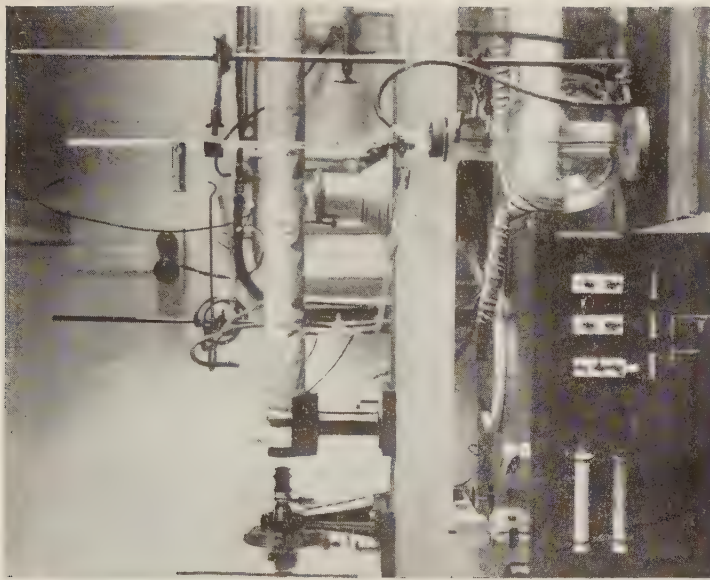


FIG. III. — L'analyseur, une partie du tube de 4 mètres chauffé à l'électricité, le panneau de contrôle.



FIG. IV — Le tube de 4 mètres.

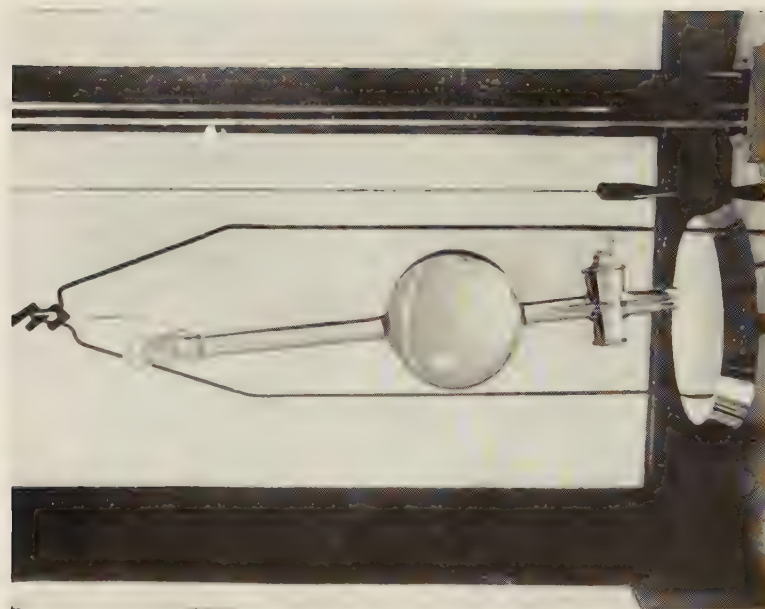


FIG. V — Le pycnomètre à doubles tubes gradués.

Ce procédé est nécessaire parce qu'une petite quantité de liquide reste dans le tube polarimétrique et le tube de communication. Ceux-ci doivent obligatoirement être lavés par la solution nouvelle pour ne faire aucune erreur dans la concentration de la solution.

Après ces opérations, tout est prêt pour une autre mesure.

Ces précautions sont prises dans le cas seulement où la solution peut être modifiée par la présence de CO_2 . Dans d'autres cas, les petits tubes sont remplis à la main et la dilution faite dans des flacons volumétriques. Dans le cas de tubes de 2 à 4 m. il est plus commode de les remplir par le procédé déjà décrit.

Les tubes de 2 et 4 mètres ont été évidemment constitués d'une manière différente des petits tubes qui, eux, sont entièrement en verre. Deux tubes, de 2 m. chacun, ont été réalisés selon nos indications par la maison Jobin et Yvon. Le gros tube est presque identique au tube standard, mais à une échelle plus grande et à l'exception des détails suivants : ce tube est en verre épais Pyrex, supporté à ses deux extrémités par des disques en caoutchouc ; ceux-ci sont ajustés d'un côté à une gaine métallique qui emboîte le tube d'un bout à l'autre, et de l'autre côté à la monture sur laquelle se trouvent placés les bonnettes et les obturateurs, comme dans le modèle standard.

Le tube en verre, comme dans les petits modèles, possède trois ouvertures. Comme il n'est pas commode de faire des soudures fixes, les deux robinets et l'entonnoir sont adaptés au tube par des joints rodés. Dans la gaine métallique, comme dans les tubes ordinaires, passe un courant d'eau de température constante. La gaine a encore deux ouvertures qui permettent de la remplir de glace pilée. Les verres de ces tubes sont collés comme dans le cas des petits tubes, mais en plus ils sont soutenus par des bonnettes pour éviter les accidents graves qui se produiraient en cas de décollement.

Chaque tube de 2 m. contient un peu moins de 2 litres de la solution à étudier. Une fois qu'il est placé sur son support, on n'a plus à toucher au tube pendant toute une série de mesures. Nous avons trouvé, par expérience, que la stabilité de zéro est ainsi assurée et le tube court moins le risque d'être cassé. Comme

le tube est rempli dans la position horizontale, les bulles d'air demeurent dans la partie supérieure du tube. Pour quelles ne soient pas dans le champ, les tubes sont d'un diamètre suffisamment large et les bonnettes munies de diaphragmes. Le remplissage et la vidange de ces tubes sont réalisés par le même procédé que dans le cas des petits tubes précédemment décrits.

Une partie du tube de 2 m. et l'appareil de remplissage sont visibles sur la fig. II.

Ces tubes donnent généralement satisfaction, mais ils sont difficiles à construire et à centrer et très fragiles. En ajoutant les tubes l'un à l'autre, nous obtenons la colonne désirée de 4 mètres de liquide. Nous avons encore à vérifier les résultats obtenus avec ces deux tubes en construisant un autre tube d'une longueur totale de 4 m. Ce tube est réalisé en accouplant deux tubes de 2 m. et la température constante étant maintenue, non par une circulation d'eau, mais par un chauffage électrique.

Les détails de la construction de ces tubes sont les suivants : les deux tubes de 2 m. composant le tube de 4 m. sont supportés sur les patins, chacun par deux disques d'aluminium. Les deux tubes sont exactement centrés dans ces disques formant colliers ; sinon, au moment de les raccorder, la plus petite déviation produirait leur rupture.

Les deux extrémités de ces tubes sont munies de bonnettes et d'obturateurs de type ordinaire. L'accouplement des tubes se fait par le procédé suivant :

A l'extrémité des deux tubes se trouve un pas de vis ; les deux tubes, une fois rapprochés, le serrage complet se fait au moyen d'un manchon qui se visse sur les deux extrémités. Pour améliorer le joint, nous avons intercalé une mince rondelle de caoutchouc. Une fois les tubes bien réglés, le raccordement demande seulement quelques minutes.

On maintient constante la température de la solution dans ces tubes par le procédé qui suit : une bande d'amiante est enroulée autour de chaque tube et autour de cette amiante se trouve, en son milieu, un fil de résistance chromel n° 27 de 6 m. de long, destiné à être alimenté sous 110 volts. Le tout est encore recouvert d'une couche d'amiante et soigneusement calorifugé.

Le tube, l'analyseur et le panneau de contrôle sont visibles sur la fig. III. Le tube est représenté dans sa longueur dans la fig. IV.

Le tube est rempli de la même façon que ceux déjà décrits. Une fois qu'il est rempli, on ferme le circuit de la résistance de chauffage. Dix ou quinze minutes suffisent pour amener la solution à une température de 25° . Une résistance variable est alors intercalée dans le circuit pour permettre de ne laisser passer qu'un petit courant, juste suffisamment pour maintenir la température désirable. Le tube nous a donné toute satisfaction et nous avons fait une série de mesures en utilisant la raie de mercure 4,360 Å, avec un angle de pénombre de $2^{\circ} \frac{1}{2}$ (selon lecture sur le segment gradué de l'appareil) ; ce qui dénote une bonne transmission.

§ 3. — Contrôle de la température

Le maintien de la température constante dans les petits tubes, aussi bien que dans les tubes de 2 m., est assuré par le dispositif dont on peut voir le schéma sur la fig VI. C'est essentiellement une pompe produisant la circulation continue d'une même quantité d'eau autour des tubes.

Un débit variable d'eau étant nécessaire, en raisons des dimensions différentes des tubes, nous avons intercalé un tuyau muni d'un robinet entre les tubes d'amenée d'eau et ceux de sortie. En ouvrant le robinet, nous faisons une dérivation de l'eau pour diminuer la quantité passant autour du tube polarimétrique. La pompe est actionnée par un moteur électrique de $\frac{1}{4}$ C. V.

Le chauffage de l'eau est réalisé en intercalant dans son circuit deux tubes contenant chacun une résistance chauffante, du type « Aminco Low Lag ». Ces résistances ont une petite capacité calorifique et par conséquent, s'échauffent et se refroidissent rapidement, sitôt après l'établissement ou la rupture du courant.

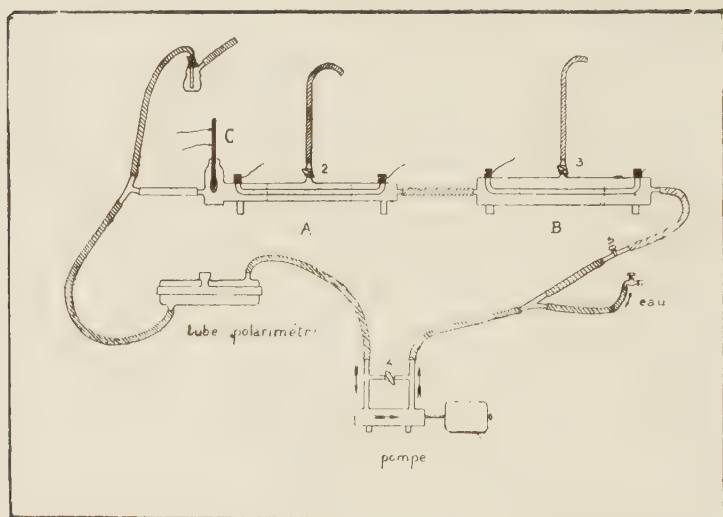


FIG. VI. — Le circuit de contrôle de la température :
 A, résistance chauffante sur-relais ;
 B, résistance chauffante pour hautes températures ;
 C, thermomètre à contact actionnant le relais.

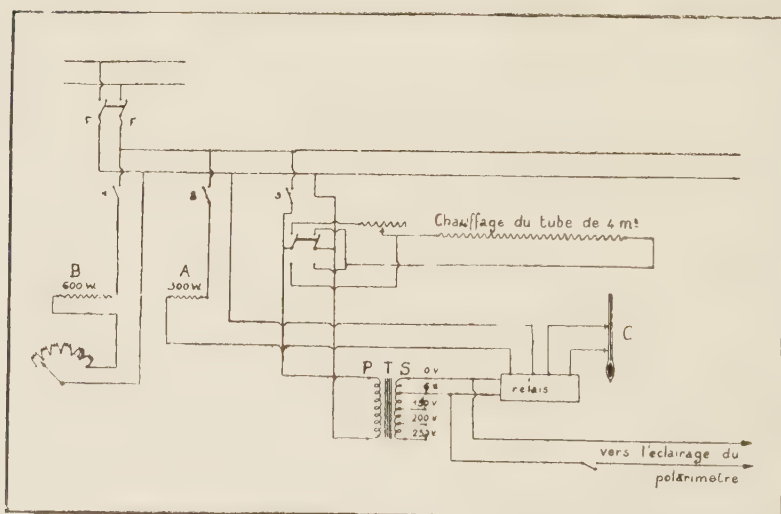


FIG. VII. — Les circuits électriques du schéma précédent ; le circuit de chauffage des tubes de 4 mètres est également représenté sur le schéma.

La résistance chauffante consommant 600 watts est reliée à la prise de 110 volts et le circuit muni d'une résistance variable. Une autre résistance de 300 volts est commandée par un thermomètre à contact, placé à la sortie de l'eau du tube. Dans cette résistance, le courant est envoyé ou coupé par un relais du type « Aminco Supersensitive » ; un courant de seulement 7 milliam-pères suffit pour actionner ce relais. La chemise de circulation d'eau est percée latéralement de deux ouvertures. De ces ouvertures, partent des tubes verticaux, en caoutchouc, permettant de laisser le système en communication avec l'extérieur. Leur hauteur est calculée pour que la pression d'eau correspondante soit légèrement supérieure à celle produite par la pompe. Cette disposition est imposée par la nécessité :

1^o de laisser un échappement à l'air qui en formant des poches dans les tubes à résistance risque de provoquer leur détérioration ;

2^o de permettre la dilatation de l'eau.

Enfin, en ouvrant le robinet d'arrivée d'eau courante, on peut refroidir à volonté l'eau circulant dans l'appareil. Le schéma des connections électriques est représenté dans la fig. VII.

§ 4. — Les mesures de densité.

Les mesures de densité sont réalisées au moyen des pycnomètres du type représenté sur la fig. V. La boule du pycnomètre a une capacité de 60 à 70 cm³. Le tube supérieur a une longueur d'environ 7 cm. Le tube inférieur, muni du robinet, a environ 4 cm. $\frac{1}{2}$ de long. Ces tubes sont capillaires et munis d'une graduation semblable à celle d'une burette (divisions de 1 mm.)

Le tube inférieur est seulement gradué depuis la boule jusqu'au robinet. Le volume des tubes capillaires gradués du pycnomètre a été déterminé comme il suit : le pycnomètre est d'abord pesé ; on aspire ensuite dans le tube une colonne de mercure dont on

connaîtra la longueur grâce à la graduation. Le tout est alors pesé à nouveau. Le volume de la boule du pycnomètre est mesuré de la manière ordinaire. Le pycnomètre est rempli de la solution étudiée de la façon suivante : la solution est amenée à la température où l'on désire faire la détermination de la densité ; le capuchon de pycnomètre est enlevé et le pycnomètre renversé est mis en contact avec la solution. On relie la partie munie du robinet à une petite trompe à eau et l'on aspire la solution en remplissant le pycnomètre jusqu'au tube gradué, à n'importe quel point de la graduation et l'on ferme le robinet. L'extrémité du pycnomètre qui s'est trouvée en contact avec la solution est soigneusement essuyée. On introduit une aiguille à injection hypodermique dans la partie supérieure et l'on retire une quantité suffisante de la solution. On pèse alors le pycnomètre et on le place dans un thermostat, jusqu'à ce que le ménisque soit parfaitement stable. On lit alors la position du ménisque sur les deux tubes gradués.

Lorsque l'on détermine la densité à des températures assez élevées, 35° et davantage, au moment où l'on retire le pycnomètre du thermostat pour lire la position du ménisque sur la partie inférieure graduée, la colonne d'air comprimé sous le ménisque se contracte en se refroidissant, On peut éviter cet inconvénient en faisant la lecture directe dans le thermostat au moyen d'une fenêtre, ou plus simplement en remplissant un vase becher avec l'eau du thermostat et en y plaçant la partie inférieure du pycnomètre.

La précision de ces mesures dépend de l'erreur d'estimation de la position du ménisque entre deux divisions millimétriques. Avec une loupe viseur, l'erreur des lectures ne dépasse pas $1/3$ de division. Le volume d'une division est d'environ 1 mm³.

Évaluons le volume du pycnomètre à 60 cm³ ; l'erreur relative sera $3/600000$.

Dans le cas d'un pycnomètre d'un volume de 100 cm³, dont nous disposons maintenant, l'erreur relative est réduite à $1/300000$. Cette précision est nécessaire seulement pour l'étude d'une même préparation d'acide glutamique.

Les mesures de densité ont été faites dans un thermostat main-

tenu à une température constante à $\pm 0,01^{\circ}$ près (25°). Pour les températures de 16° , 35° et 40°C , la variation de la température est plus grande et égale à $\pm 0,02^{\circ}$. Les thermomètres employés dans ces recherches ont été comparés à deux thermomètres standard de Baudin. La différence entre ces deux thermomètres ne dépassait pas $0,02^{\circ}$.

§ 5. — L'acide d-glutamique.

Dans nos recherches nous avons employé trois préparations de l'acide d-glutamique :

1^o Le d-glutamique d'Eastman p. de décomposition $197-198^{\circ}$.

2^o Le d-glutamique *puriss.* du Dr. T. Schuchardt.

3^o Le d-glutamique C. P. de la Pfanstiehl Chemical Co.

Les pouvoirs rotatoires des deux premiers concordent.

Le pouvoir rotatoire du produit par la Pfanstiehl Co était inférieur de 4 à 5 %. Cette dernière préparation n'a pas été employée pour nos études polarimétriques.

Toutes les préparations ont été purifiées par recristallisation dans l'eau. Dans le cas de la préparation d'Eastman, qui était très sale, trois cristallisations au moins ont été nécessaires pour la purifier. Après essorage de l'eau, les cristaux ont été lavés plusieurs fois à l'éthanol absolu et séchés dans le vide. Les préparations ont été conservées dans un dessiccateur à vide contenant de l'acide sulfurique.

Une impureté optique pouvant troubler nos mesures est l'acide d-l glutamique. Mais, la solubilité de cet acide est de beaucoup supérieure à celle de l'acide d-glutamique. En cas de présence de l'acide d-l glutamique, les cristallisations et lavages successifs produiraient une variation du pouvoir rotatoire spécifique.

Dans les préparations utilisées, ce phénomène n'a pas été observé. Donc, si cette impureté est présente, elle doit l'être en quantité négligeable.

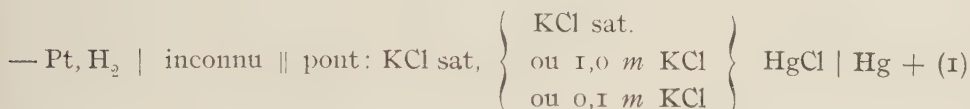
DEUXIÈME PARTIE

Mesures Electro-Chimiques

Relation entre le pouvoir rotatoire
et la dissociation

§ 1. — Appareils et matériel employés dans l'étude de l'activité des ions hydrogène.

Les mesures de l'activité des ions ont été surtout faites avec les piles du type



Dans la présente étude, nous avons employé la demi-pile :



Le pont (KCl saturé) ne prend aucune part à la réaction électro-chimique. Nous le conserverons dans la description de cette pile, simplement pour la distinguer des autres piles du même type.

Nous admettons que le potentiel de jonction entre la solution inconnue et le pont est complètement éliminé par la solution de KCl saturé. La force électro-motrice de la demi-pile a été prise égale à 0,2458 à 25°C (1). Pour les autres détails concernant la technique rigoureuse de ces mesures, nous renvoyons à l'ouvrage de Clark (3).

Le pH de la solution est donné par :

$$\text{pH} = \frac{\text{F.E.M.}_{\text{obs.}} - \text{F.E.M.}_{\text{cal.}}}{0,0001983T} \quad (2)$$

où T est la température absolue.

Nos mesures étaient faites au moyen d'un potentiomètre de Leeds et Nerthrup, du type K, à une division égale à 1/10 de millivolt et un galvanomètre sensible. L'appareil en verre contenant l'électrode au calomel saturé et les électrodes d'hydrogène étaient du type de Simms (3). Les électrodes sont maintenues à une température constante par la circulation d'eau d'un thermostat. La circulation d'eau est obtenue par une petite

pompe, à une vitesse de 2 litres par minute. Avec cette vitesse de circulation, si l'on calorifie bien le tube entre le thermostat et les électrodes, ces dernières peuvent être maintenues à une température de 24°,9C, dans le cas où le thermostat est réglé à 25°C.

Au cours d'une série de mesures que nous avons faites au Laboratoire de Chimie de l'Université de Harvard (U.S.A.), l'appareil était continuellement en action. L'eau parvenant au thermostat circulait d'abord autour des électrodes au calomel et les maintenait à une température de 25°C. En montant cet appareil ici, nous avons simplifié les opérations. Nous avons éliminé du circuit d'eau la demi-pile calomel. Au commencement de chaque série de mesures de pH, on déterminait, au moyen de l'électrode au calomel utilisée, le pH d'une solution de HCl N/10, à 25°, ce pH ayant été rigoureusement déterminé par divers auteurs (4), (5). Nos propres mesures conduisaient pour ce pH à une valeur moyenne de 1,093, en accord satisfaisant avec les auteurs précédents.

En conséquence, le potentiel de la demi-pile au calomel saturé peut être calculé à la température de laboratoire en mesurant le potentiel de HCl N/10 à 25° et en calculant la F.E.M. de cette demi-pile par l'équation suivante :

$$F.E.M._{cal.} = F.E.M._{obs.} - 1,093 \times 0,00019832T$$

Les valeurs ainsi obtenues étaient employées dans la journée pour le calcul des valeurs de pH. L'expérience nous a montré que les petites variations de température du laboratoire n'avaient pas d'influence sur le potentiel de la demi-pile calomel dans le cours d'une même journée.

Nous voudrions indiquer le temps nécessaire pour obtenir un potentiel stable avec l'électrode de hydrogène. Nos expériences nous ont démontré que moins de 25 minutes sont nécessaires pour obtenir l'équilibre. Pendant ce temps, 5 ou 6 mesures ont été faites et dans les solutions aqueuses les dernières s'accordaient de 0,2 à 0,3 mv. Pour prévenir la concentration de liquide expérimental par barbotage prolongé de l'hydrogène, nous avons employé le procédé suivant :

L'hydrogène électrolytique, déjà purifié par la solution alcaline de pyrogallate, barbotait dans un flacon laveur contenant de l'eau et immergé dans le thermostat. De cette manière, le gaz est saturé de vapeur d'eau à une température identique à celle des mesures. Dans le cas des mesures contenant des solutions dans l'alcool, l'eau du flacon laveur a été remplacée par une solution alcoolique de même concentration.

Les électrodes étaient faites de fils de platine, platinisés en employant une solution de chlorure de platine à 3 %, contenant 0,035 % d'acétate de plomb. Ces électrodes étaient platinisées suivant les indications d'Olsen (6).

Les produits chimiques employés pour la préparation de la demi-pile calomel étaient des produits spécialement purifiés pour les mesures des forces électro-motrices et ont été fournies par la Maison Eimer et Amend, New-York.

L'éthanol employé dans les mesures que nous décrirons plus tard, a été purifié par distillation en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique, redistillé en présence d'une solution alcaline de nitrate d'argent (pour le débarrasser des aldéhydes) et distillé une troisième fois avec CaO.

L'eau distillée employée dans les recherches de détermination tant électrométriques que polarimétriques, a été distillée encore une fois en présence d'une petite quantité d'acide phosphorique. Après une ébullition prolongée, l'eau était conservée dans des flacons usagés de Pyrex.

Les solutions d'hydroxyde de sodium employées dans ces recherches ont été préparées au moyen de deux procédés :

1^o En ajoutant à la soude une petite quantité d'hydroxyde de baryum, comme il a été recommandé par Han et Chao (7). Selon ces auteurs, on précipite ainsi presque complètement le carbonate, tout en n'introduisant qu'une quantité d'ions Ba^{++} pratiquement négligeable.

2^o La seconde méthode est due à Sörensen et basée sur l'insolubilité relative des carbonates dans une solution concentrée (1 : 1) de NaOH.

Nous n'avons trouvé aucune différence entre les deux solutions d'hydroxyde de sodium.

§ 2. — **La F.E.M. de || (KCl sat.) KCl sat., HgCl | Hg**
et l'activité de HCl dans l'alcool à 25 mol. %.

Nous allons décrire un essai de détermination du potentiel de l'électrode saturée au calomel, mais en remplaçant l'eau de l'électrode et du pont par une solution d'éthanol à 25 mol % (46,0 gr. de C_2H_5OH pour 100 gr. de mélange). Cette électrode peut être utile pour déterminer l'effet de l'alcool sur les constantes de dissociation. En principe ceci est une étude des propriétés diélectriques du milieu.

L'influence de l'alcool sur la dissociation a été généralement faite (8), (9), simplement en ajoutant la quantité appropriée d'alcool et en faisant les mesures comme à l'ordinaire.

Evidemment, à la jonction de la solution alcoolique et de la solution saturée de KCl dans l'eau, nous avons un phénomène assez compliqué de diffusion, et difficile à interpréter. Si nous employons, comme nous l'avons fait, la même concentration d'éthanol dans toute la pile, ces difficultés sont éliminées. Comme nous avons employé un pont de KCl saturé, nous devons postuler que, en ajoutant l'éthanol, nous ne changeons pas les propriétés relatives des ions K^+ et Cl^- , c'est-à-dire que, s'il y a une modification physique de leur caractéristique, le rapport de leur nombre de transport et le rapport de leurs activités en solution alcoolique à 25 mol. % sont les mêmes que dans l'eau et sensiblement égales à 1 (10).

Les électrodes utilisées dans ces recherches ont été préparées en employant les mêmes produits déjà employés pour les électrodes précédemment décrites. Les mesures ne sont pas difficiles. La résistance interne de la pile n'est pas excessivement augmentée et l'on peut employer un galvanomètre de sensibilité ordinaire. L'électrode a été saturée à 25°, ainsi que nous l'avons déjà décrit. Les résultats des mesures, faites au moyen de cette électrode avec une solution de HCl N/10 dans l'éthanol à 25 mol. %, se trouvent au tableau I. Nous voyons que nous

avons obtenu des valeurs assez stables, qui peuvent être reproduites avec une erreur probable de 0,0002 volt. Cette limite inférieure de l'erreur possible est probablement augmentée si nous employons, par exemple, un autre moyen pour former la jonction liquide entre le pont de KCl saturé et la solution en expérience. Ces variations existent dans le cas des mesures dans l'eau et nous n'avons pas de raisons de penser qu'elles sont supprimées dans le cas des solutions alcooliques.

TABLEAU I

La F.E.M. de la pile.

Pt, H₂ (1 atm.) | 0,1 *m* HCl || (KCl sat.) KCl sat., HgCl | Hg
dans 25 mol. % C₂H₅OH.

25°C.

<i>Dates</i>	<i>F.E.M.</i>
18 avril	0,3350
20 »	0,3347
» »	0,3345
» »	0,3346
3 mai	0,3353
16 »	0,3352
» »	0,3346
20 »	0,3348
21 février	0,3349
Moyenne arithmétique	0,3349

La F.E.M. de la demi-pile calomel de l'équation (2) à 25° égale :

$$F.E.M._{cal.} = F.E.M._{obs.} - 0,05912 \text{ pH.}$$

Comme (H⁺) = $\gamma_H m$, par conséquent

$$\text{pH} = -(\log m + \log \gamma_H)$$

Il s'ensuit que si nous connaissons la valeur de γ_H dans une solution alcoolique renfermant HCl, nous pouvons calculer la valeur de la F.E.M.

Nous avons à notre disposition des mesures très précises faites avec la pile :



en solution alcoolique. Ces mesures ont même été interprétées avec succès à la lumière de la théorie d'attraction interionique (11) Les mesures de la pile de ce type nous donnent le coefficient d'activité moyenne des ions : H^+ et Cl^- . Il est encore mis en doute par certains chercheurs, qu'il nous soit possible de mesurer le coefficient de l'activité d'un seul ion ; mais, comme les mesures dans l'eau étaient standardisées avec l'électrode à l'hydrogène, il n'était pas indiqué, dans le cas des solutions alcooliques, de changer de point de repère. Mais, de plus, ce procédé nous donnera des valeurs de γ tout à fait improbables. En conséquence, nous avons jugé nécessaire de déterminer la valeur du potentiel de l'électrode saturée au calomel, dans l'éthanol à 25 mol. %.

Dans l'équation (2) en connaissant le $\text{pH} = -(\log m + \log \gamma_H^A)$, nous pouvons écrire :

$$\text{F.E.M.}_{\text{cal.}} = \text{F.E.M.} + 0,05912 (\log \gamma_H^A + \log m) \quad (4)$$

ou F.E.M. est égale à la différence des potentiels observés. En solution diluée, γ tend à se rapprocher de l'unité. Ce dernier fait peut être accepté même si nous rejetons la théorie de l'attraction interionique pour les solutions alcooliques. Du point de vue de la loi des masses, γ représentera la proportion de HCl présent sous forme d'ions.

En diluant la solution de HCl, γ s'approche de l'unité, et le logarithme, de zéro. En conséquence, le second membre de l'équation (4) va s'approcher de la valeur de la F.E.M. + $0,05912 \log m$, c'est-à-dire se rapprocher de plus en plus de la valeur de la demi-pile calomel.

Dans le tableau II, nous donnons les résultats de la mesure expérimentale et celle de la somme $\text{F.E.M.} + 0,0008 + 0,05910 \log m$; 0,0008 représente la correction de pression due à la tension de vapeur de l'alcool. Les résultats de ce calcul sont repré-

TABIEAU II

La F.E.M. de la pile :
 $\text{Pt, H}_2 (1 \text{ atm.}) \mid m \text{ HCl} \parallel (\text{KCl sat.}), \text{KCl sat.}, \text{HgCl} \mid \text{Hg}$
 dans 25 mol. % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 25°C.

m mol/lit. (1)	F.E.M. volts (2)	F.E.M. + 0,008 + + 0,05910 log m (3)
0,1000	0,3349	0,3357
0,0500	0,3481	0,2724
	0,3481	0,2724
	0,3479	0,2719
0,0250	0,3631	0,2692
	0,3625	0,2686
0,0125	0,3378	0,2662
	0,3377	0,2661
0,00625	0,3936	0,2642
	0,3932	0,2638
0,00500	0,3978	0,2628
	0,3980	0,2630
0,00312	0,4093	0,2622
	0,4093	0,2622
0,00250	0,4146	0,2618
	0,4145	0,2617
0,001562	0,4272	0,2613
	0,4270	0,2611
0,001250	0,4320	0,2614
	0,4313	0,2607
0,000781	0,4439	0,2612
	0,4432	0,2605
0,000625	0,4476	0,2591
	0,4476	0,2591
0,000391	0,4603	0,2593
	0,4608	0,2598
0,000312	0,4657	0,2594
	0,4657	0,2594
	0,4650	0,2587
0,000195	0,4770	0,2584
	0,4778	0,2594

sentés sur la fig. 1. Nous pouvons anticiper en disant que la valeur de la demi-pile se trouve dans les limites de 0,258 à 0,259 volt.

Pour obtenir une valeur plus exacte du potentiel de la demi-pile, nous devons trouver une relation mathématique qui nous donnera la valeur de γ en fonction de m seul. Cette relation devra donner des valeurs constantes pour la F.E.M. dans les limites expérimentales.

La relation :

$$-\log \gamma_H^A = \frac{1,321 \sqrt{m}}{1 + 1,013 \sqrt{m}} \quad (5)$$

semble donner des résultats satisfaisants (tableau III, colonne 5). Les variations de la moyenne ne dépassent pas l'erreur de l'interpolation. Ces calculs, ainsi qu'une extrapolation graphique, indiquent pour la demi-pile une valeur égale à $0,2582 \pm 0,0003$ volt.

Il est intéressant d'essayer de calculer cette valeur en partant de la théorie d'attraction interionique de Debye et Hückel (12). Nous n'essaierons pas ici d'exposer, une fois de plus, cette théorie, ni les succès qu'elle a remportés. Nous nous bornerons à leur application au cas étudié. Selon Debye et Hückel, le coefficient d'activité pour un seul ion en solution diluée est donné par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i = - \frac{(z_i \epsilon)^2}{2 D k T} \sqrt{\frac{4 \pi \epsilon^2}{D k T} \sum_i^s n z_i^2} \quad (6)$$

où :

z est la valence de l'ion,

k est égal à : $1,372 \times 10^{-16}$ ergs,

ϵ est la charge élémentaire, égale à : $4,774 \times 10^{-10}$ unités électrostatiques,

D la constante diélectrique, égale dans ce cas à 51,8 (13).

$\pi = 3,142$,

T est la température absolue (298,1 à 25°C),

n = le nombre des ions dans 1 cm³ de la solution ; pour le cas d'un électrolyte monovalent ce nombre par litre est égal à :

$$6,06 \times 10^{20} \times 2 \times m.$$

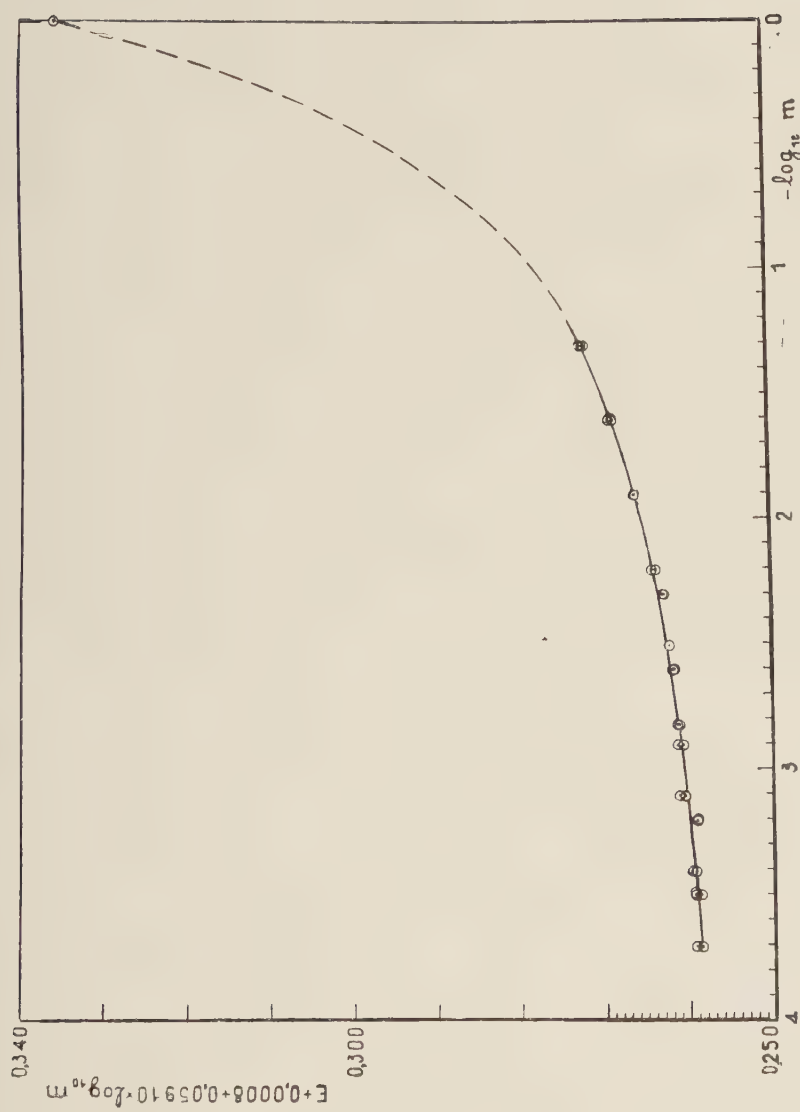


FIG. 1. — $E + 0,0008 + 0,05910 \times \log_{10} m$ en fonction de la concentration m . $E = F.E.M.$ observée.

TABLEAU III

$$\text{F.E.M.}_{\text{cal.}} = \text{F.E.M.} + 0,0008 + 0,5910 (\log \gamma_{\text{H}}^{\text{A}} + \log m) \\ 25^{\circ}\text{C.}$$

$-\log m$	m	F.E.M. + 0,0008 (de la courbe)	Si $-\log \gamma_{\text{H}}^{\text{A}}$ = $0,946 \sqrt{m}$ F.E.M. _{cal.} est égale à :	Si $-\log \gamma_{\text{H}}^{\text{A}}$ = $\frac{1,321 \sqrt{m}}{1 + 1,013 \sqrt{m}}$ F.E.M. _{cal.} est égale à :
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
3,700	0,000200	0,4775	0,2580	0,2578
3,500	0,000316	0,4660	0,2582	0,2578
3,250	0,000562	0,4519	0,2585	0,2581
3,000	0,00100	0,4375	0,2584	0,2582
2,750	0,00178	0,4239	0,2590	0,2583
2,500	0,00316	0,4101	0,2592	0,2582
2,250	0,00562	0,3966	0,2594	0,2582
2,000	0,0100	0,3836	0,2598	0,2583
1,750	0,0178	0,3709	0,2599	0,2583
1,300	0,0501	0,3489	0,2596	0,2579
1,000	0,1000	0,3357	0,2589	0,2579

Moyenne : 0,2590 $\pm$ 0,0009

TABLEAU IV

L'activité des ions hydrogènes et les valeurs de $\gamma_{\text{H}}^{\text{A}}$ de l'acide chlorhydrique dans l'éthanol à 25 m %

$$\text{F.E.M.}_{\text{cal.}} = 0,2582$$

25°C.

$-\log m$	F.E.M. + 0,0008	$\text{pH}_{\text{A}} = \frac{(2) - 0,2582}{0,05910}$	$\gamma_{\text{H}}^{\text{A}}$
(1)	(2)	(3)	(4)
3,700	0,4775	3,712	0,97
3,500	0,4660	3,517	0,96
3,250	0,4519	3,279	0,94
3,000	0,4375	3,035	0,92
2,750	0,4239	2,803	0,89
2,500	0,4101	2,572	0,85
2,250	0,3966	2,343	0,81
2,000	0,3836	2,123	0,75
1,750	0,3709	1,904	0,70
1,300	0,3489	1,534	0,585
1,000	0,3357	1,312	0,487

En rassemblant les constantes pour un électrolyte univalent se dissociant en deux ions, nous avons :

$$-\log \gamma_i = \frac{2,954 \times 10^6}{2,303 (DT)^{3/2}} \sqrt{2} \sqrt{m};$$

et en simplifiant encore, nous arrivons à :

$$-\log \gamma_H^A = 0,946 \sqrt{m}. \quad (7)$$

En utilisant cette équation nous avons calculé dans le tableau III, colonne (4), les valeurs de F.E.M. à des concentrations différentes de l'acide chlorhydrique. La valeur obtenue n'est évidemment pas très constante. Elle est tout de même intéressante, car γ a été obtenu par une formule qui contient seulement des constantes universelles ou des constantes obtenues ailleurs. En conséquence, la théorie de Debye et Hückel est capable de donner une valeur de la F.E.M. calculée avec une précision de $\pm 0,35$ %. Cette valeur diffère de 0,8 mv de la valeur déduite d'une équation empirique et de calculs graphiques.

En utilisant la valeur 0,2582 pour la demi-pile au calomel, nous avons calculé, dans le tableau IV, le pH de HCl dans 25 *m* % C_2H_5OH . Les coefficients des ions hydrogènes sont inférieurs aux coefficients d'activité moyenne de HCl, calculés pour la même solution par Scatchard (II).

L'alcool diminue d'une façon considérable l'activité de HCl. Pour une solution N/10 dans l'eau nous avons $\gamma_H = 0,807$. Pour la même concentration en éthanol à 25 mol. % nous avons $\gamma_H^A = 0,487$. Ces résultats ne sont pas surprenants, car une diminution de la constante diélectrique du milieu fait décroître le nombre ou l'activité (ou même les deux) des ions en solution.

§ 3. — **Activité de la soude et constante de dissociation de l'eau dans l'éthanol à 25 mol. %.**

Nous avons pensé qu'il serait utile de répéter l'étude expérimentale faite pour HCl avec la NaOH, pour deux raisons :

1^o Pour déterminer les coefficients d'activité ;

2^o Pour calculer la valeur de K_w^A , la constante de dissociation de l'eau dans l'éthanol à 25 mol. %. Cette dernière a un intérêt considérable. Nous montrerons, par la suite, qu'il est impossible de déterminer les véritables constantes de dissociation d'un acide aminé, sans connaître la valeur de dissociation constante de l'eau.

Nous regrettons d'être obligé de reconnaître que cette étude expérimentale ne nous a pas donné de bons résultats. L'expérience nous a montré que, dans une solution diluée de soude (dans 25 mol. % C_2H_5OH), l'électrode à l'hydrogène ne donne pas de résultat stable. Les solutions alcalines diluées dépourvues de pouvoir tampon, sont généralement difficiles à étudier. Cela ne nous permet pas d'évaluer la valeur exacte de K_w^A , mais nous permet d'estimer sa valeur approximative.

Si nous remplaçons, selon l'usage, $-\log_{10}$ par le symbole p , nous pouvons écrire :

$$pH + pOH = pK_w,$$

Et sachant que :

$$pOH = p\gamma_{OH} + pm,$$

nous avons :

$$pH + p\gamma_{OH} + pm = pK_w. \quad (1)$$

Considérons le cas où NaOH est progressivement dilué, le coefficient d'activité s'approchera de plus en plus de l'unité. En conséquence, son logarithme s'approchera de zéro, c'est-à-dire que la valeur de pm va s'approcher de pOH comme limite :

$$pOH = \lim. (pm)_{p\gamma = 0}$$

La limite de l'équation (1) est en conséquence :

$$pH + pm = pK_w.$$

En réalité, l'on n'a pas besoin de faire $p\gamma = \text{zéro}$, car en solution très diluée cette valeur deviendra suffisamment petite pour être négligeable. Une méthode équivalente consiste à trouver une fonction de m qui nous donnera une relation linéaire en fonction de $pH + pm$. Comme il nous a été impossible de mesurer le pH des solutions très diluées de NaOH , c'est la dernière méthode que nous allons employer pour déterminer la valeur approximative de pK_w^A .

Dans le tableau V nous trouverons les résultats de nos expériences ; la colonne (2) nous donne les valeurs de la F.E.M. de la pile ; dans la colonne (3) nous avons calculé la valeur de pH et dans la colonne (4) la somme de $pH + pm$.

TABLEAU V

La F.E.M. de la pile

$\text{Pt, H}_2 \mid m \text{ NaOH} \parallel (\text{KCl sat.}), \text{KCl sat.}, \text{HgCl} \mid \text{Hg}$ et γ_{OH}^A de NaOH dans l'éthanol à 25 mol. %.

25°C.

$$pK_w^A = 14,750$$

m	F.E.M.	$pH_A = \frac{(2) + 0,0008 \cdot 0,2542}{0,05910}$	$pm + pH_A$	pOH	γ_{OH}^A
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,0415	1,0394	13,227	14,609	1,523	0,72
0,0262	1,0286	13,049	14,631	1,701	0,76
	1,0285	13,047	14,629	1,703	0,75
0,0131	1,0134	12,787	14,670	1,963	0,83
	1,0136	12,891	14,674	1,959	0,84
0,00655	0,9983	12,532	14,716	2,218	0,92
	0,9983	12,532	14,716	2,218	0,92

Dans la fig. 2, nous trouverons la relation de $\text{pH} + \text{pm}$ en fonction de la racine carrée de m . Cette relation semble pouvoir être exprimée par une droite, évidemment dans les limites des données expérimentales. Une extrapolation de cette droite à la dilution infinie nous donne une valeur de $\text{pK}_w^A = 14,75$.

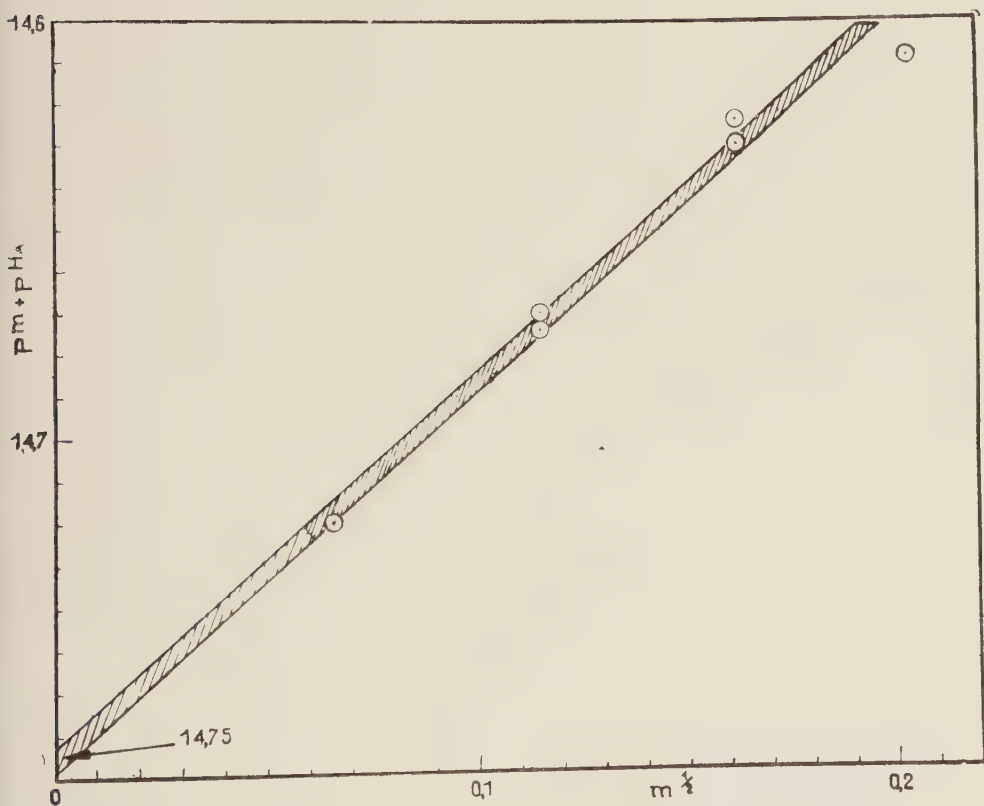


FIG. 2. — La valeur approximative de la constante de dissociation d'eau en 25 mol. % d'éthanol.

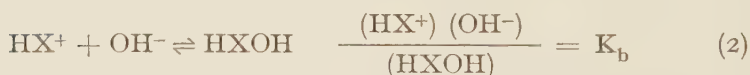
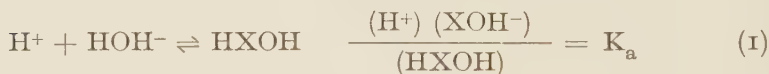
Dans les calculs qui suivent, nous avons adopté cette valeur. Cette valeur est provisoire ; elle devra être révisée quand nous aurons à notre disposition des données exactes. La constante de

dissociation de l'eau est égale à $1,008 \times 10^{-14}$ (10) ($pK_w = 13,997$). La valeur correspondante dans l'éthanol à 25 mol. % est $0,36 \times 10^{-14}$. La présence de 46 % d'alcool diminue donc la valeur de K_w de moitié environ.

§ 4. — La dissociation des ampholytes.

Bredig (15) fut le premier à appliquer la loi d'action de masses à la dissociation des ampholytes, tentative reprise plus tard et d'une manière plus complète par Walker (16). Un ampholyte est essentiellement une molécule capable de se dissocier en ions négatifs et positifs, leur proportion relative étant une fonction de l'acidité ou l'alcalinité de la solution.

Si nous désignons par $NXOH$ la partie non dissociée de l'ampholyte, nous avons les relations suivantes :



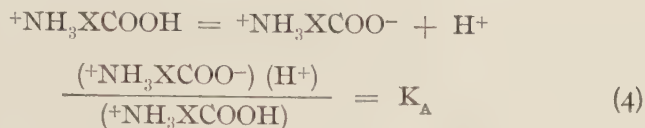
La définition bien connue du point isoélectrique conduit à la relation :

$$(H^+) = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_w} \quad (3)$$

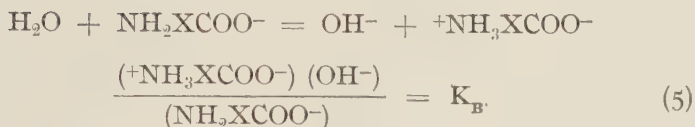
On a récemment proposé d'admettre un nouveau mode d'ionisation pour les acides aminés. Selon cette nouvelle théorie, proposée par Küster (17), les molécules de méthyl-orange existeraient à l'état libre sous forme d'un ion, possédant une charge négative aussi bien que positive. L'ion de ce type a été nommé par Küster « Zwitterion ». Cette idée a été utilisée par Bredig (12) pour l'ionisation des acides aminés. Pendant les vingt années suivantes, cette théorie est restée stationnaire.

En 1923, Bjerrum (19) a calculé les relations existant entre

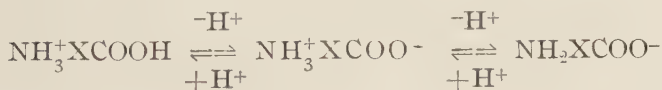
les constantes de la dissociation « classique » et les constantes déduites de la nouvelle théorie. Selon Bjerrum, l'ionisation des ampholytes s'exprime de la façon suivante (en considérant les activités) :



et



Au point de vue de la nouvelle théorie, quand nous ajoutons un acide fort, nous faisons rétrograder l'ionisation et il en résulte la formation d'un ion moins chargé. Également, l'addition d'une base forte à une solution isoélectrique d'un acide aminé, produit un groupe amino. En conséquence, les fonctions d'un groupe amino et carboxyle sont inversées. Dans la région alcaline, c'est le groupe aminé qui joue un rôle. Nous pouvons peut-être mieux montrer la relation qui existe entre les anciennes constantes de la dissociation « classique » et les nouvelles, en écrivant l'ionisation suivant Bjerrum, comme ceci :



Il est juste de dire que la molécule est « chargée » de H^+ en ajoutant un acide « déchargé » de H^+ par l'addition d'une base. Selon la théorie « classique », le même phénomène peut-être représenté par :



et les constantes de Bjerrum par :

$$K_A = \frac{(H^+) (NH_2XCOOH)}{(NH_3^+XCOOH)}, \quad (6)$$

$$K_B = \frac{(OH^-) (NH_2XCOOH)}{(NH_2XCOO^-)}, \quad (7)$$

sans oublier que la suppression de H^+ est équivalente à une addition de OH^- et que la réciproque est également juste.

Les constantes d'ionisation « classique » des ampholytes ont été définies par :

$$K_a = \frac{(H^+) (NH_2XCOO^-)}{(NH_2XCOOH)}, \quad (8)$$

$$K_b = \frac{(OH^-) (NH_3^+XCOOH)}{(NH_2XCOOH)}. \quad (9)$$

Les équations (8) et (9) peuvent être obtenues par (6) et (7) en divisant ces dernières par $K_w = (H^+) (OH^-)$

$$\frac{K_A}{K_w} = \frac{(H^+) (NH_2XCOOH)}{(H^+) (OH^-) (NH_3^+XCOOH)}$$

ou

$$\frac{K_w}{K_A} = \frac{(OH^-) (NH_3^+XCOOH)}{(NH_2XCOOH)} = K_b$$

et également :

$$\frac{K_w}{K_B} = \frac{(H^+) (NH_2XCOO^-)}{(NH_2XCOOH)} = K_a$$

Il s'ensuit que :

$$K_A = K_w / K_b, \quad (10)$$

$$K_B = K_w / K_a, \quad (11)$$

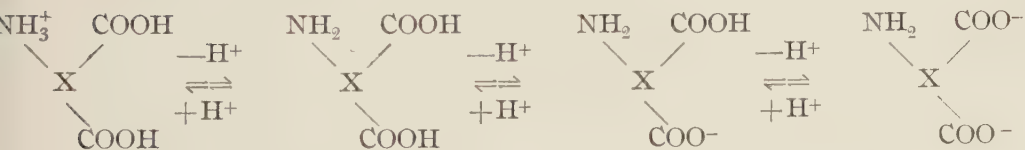
c'est-à-dire que la constante de Bjerrum correspond à la constante d'hydrolyse de l'ancienne constante « classique ». Une relation similaire existe pour la véritable constante basique.

La nouvelle conception de l'ionisation de l'acide aminé a été largement acceptée. La théorie explique mieux les points de fusion très élevés et l'insolubilité dans l'alcool des ampholytes. Elle met en lumière « l'électrostriction » considérable de solvant. Par la suite, nous reviendrons sur ce sujet. La preuve la plus importante semble venir de l'étude des constantes diélectriques des acides aminés (20) (21) (22) (23). L'addition des acides aminés produit une augmentation de la constante diélectrique. Cette augmentation peut être interprétée en assignant aux acides aminés un moment électrique d'une ampleur de 20×10^{-18} u.e.s., c'est-à-dire une valeur très élevée. Ce moment peut être expliqué à son tour en acceptant l'existence de « Zwitterions ».

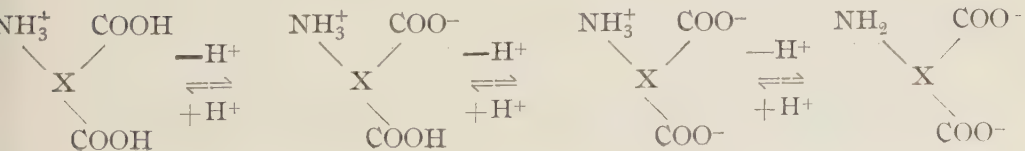
Après avoir examiné la dissociation des acides aminés contenant deux groupes actifs, nous pouvons passer à l'ionisation des acides aminés contenant trois groupes actifs : les acides mono-amminés di-carboxyliques.

Comme précédemment, dans le cas des acides mono-carboxyliques, nous pouvons écrire les formules suivantes : (19) (24).

Dissociation « classique » :



Dissociation « Zwitterion » :



Les constantes des dissociations « classiques » sont données par les équations :

$$\frac{(H^+) \frac{\text{COOH}}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COOH}}}{\frac{\text{COOH}}{\text{NH}_3^+\text{X}-\text{COOH}}} = \frac{K_w}{K_b} \quad \frac{(H^+) \frac{\text{COOH}}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COO}^-}}{\frac{\text{COOH}}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COOH}}} = K_{a_1}$$

$$\frac{(H^+) \frac{\text{COO}^-}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COO}^-}}{\frac{\text{COOH}}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COO}^-}} = K_{a_2} \quad (7)$$

et les constantes de Bjerrum par :

$$\frac{(H^+) \frac{\text{COO}^-}{\text{NH}_3^+\text{X}-\text{COOH}}}{\frac{\text{COOH}}{\text{NH}_3\text{X}-\text{COOH}}} = K_A \quad \frac{(H^+) \frac{\text{COO}^-}{\text{NH}^+\text{X}-\text{COO}^-}}{\frac{\text{COOH}}{\text{NH}_3^+\text{X}-\text{COO}^-}} = K_a$$

$$\frac{(H^+) \frac{\text{COO}^-}{\text{NH}_2\text{X}-\text{COO}^-}}{\frac{\text{COO}^-}{\text{NH}_3^+\text{X}-\text{COO}^-}} = \frac{K_w}{K_B} \quad (8)$$

Nous pouvons faire remarquer une différence intéressante entre l'ionisation des acides mono-carboxyliques et des acides aminés du type des acides aspartique et glutamique. Dans le premier cas, la charge maximum se trouve au point isoélectrique. Dans le second cas, la molécule a la charge maximum quand le groupement acide a été neutralisé. La relation entre ce point et l'activité des ions hydrogènes des constantes de dissociation a été calculée par Cohn (24).

L'activité des ions hydrogènes au point isoélectrique peut généralement être calculée par l'équation :

$$(H^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} K_w}{K_b}}$$

pour les constantes « classiques », et :

$$(H^+) = \sqrt{K_A K_a} \quad (9)$$

pour les constantes de Bjerrum. La troisième constante de dissociation, dans le cas des acides aspartique et glutamique, est trop faible pour intervenir au point isoélectrique.

Au point de vue stéréochimique, il est important de savoir quel est, des deux groupes carboxyles, celui qui participe à la formation du « Zwitterion ». Mel et Schmidt (25) ont comparé les constantes de dissociation des acides aspartique et glutamique avec les acides succinique et glutarique. Ces auteurs ont conclu que, dans le cas des deux acides di-carboxyliques, le zwitterion est formé par le groupe carboxyle le plus proche du groupe aminé.

Nous reviendrons à nouveau sur la considération des constantes de dissociation, dans les pages qui suivent, où nous allons exposer leur relation avec les données titrimétriques.

§ 5. — Les constantes titrimétriques de l'acide d-glutamique dans l'eau à 25 mol. % C_2H_5OH .

Nous avons précédemment décrit les espèces ioniques des acides aminés et revu les équations qui nous permettent de calculer les constantes de dissociation. La théorie de l'activité conduit, pour ces constantes, à des expressions peu susceptibles de détermination expérimentale. En conséquence, nos calculs actuels doivent être faits approximativement, en négligeant les coefficients d'activité. Si les solutions mesurées sont très diluées, cette erreur est peu grave. Ces constantes ont été désignées

constantes de titrage, constantes apparentes ou constantes incomplètes. Cette théorie a été le sujet de nombreux travaux (26), (27), (28), (29), (30) et (31). Récemment, Nims et Smith (32) et Owen (33), dans leurs études des constantes de dissociation des acides aminés par pile sans jonction liquide, ont calculé les constantes thermodynamiques. Les équations dont ces auteurs se sont servis sont essentiellement les mêmes que celles calculées il y a quelques années par Slyke (27).

Examinons le cas de l'acide glutamique. Du côté acide, nous avons la relation exacte :

$$K_A = \frac{m_{H^+} m_{+A-}}{m_{A^+}} \times \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{+A-}}{\gamma_{A^+}} \quad (1)$$

où m est la concentration des ions participant à l'équilibre et γ les coefficients d'activité respective. Le nombre des charges négatives doit égaier le nombre des charges positives. En acceptant la dissociation complète, nous pouvons écrire :

$$\text{HCl total ajouté} = \text{Cl}^- \text{ total présent} = m_{A^+} + m_{H^+}$$

$$\text{Ampholyte total présent} = m = m_{+A-} + m_{A^+}$$

Alors :

$$m_{A^+} = \text{HCl} - m_{H^+}$$

$$m_{+A-} = m - \text{HCl} + m_{H^+}$$

En substituant l'équation (1) et en remplaçant $\gamma_{H^+} m_{H^+}$ par (H^+) , nous avons :

$$K_A = \frac{(H^+) (m - \text{HCl} + m_{H^+})}{\text{HCl} - m_{H^+}} \times \frac{\gamma_{+A-}}{\gamma_{A^+}} \quad (2)$$

Comme nous avons admis que l'électrode à hydrogène mesure l'activité de H^+ , nous pouvons remplacer m_{H^+} par $(H^+)/\gamma_{H^+}$. La valeur (H^+) est déterminée par l'expérience ; γ_{H^+} peut être calculé en partant des mesures des solutions de HCl. Ce procédé, en solution étendue des acides aminés, n'entraîne pas une

erreur importante, car le rapport $(H^+)/\gamma_{H^+}$ est relativement petit. Dans des solutions concentrées des acides aminés, l'effet des ions de l'ampholyte sur l'activité des ions de HCl, doit être pris en considération.

Dans la présente étude, nous n'essaierons pas de déterminer les coefficients d'activité γ_{+A^-} et γ_{A^+} . En conséquence, ce que nous mesurons en réalité, est la constante titrimétrique donnée par l'équation (3) :

$$K'_A = \frac{K_A \gamma_{A^+}}{\gamma_{+A^-}} = \frac{(H^+) [m - HCl + (H^+)/\gamma_{H^+}]}{HCl - (H^+)/\gamma_{H^+}} \quad (3)$$

La seconde constante de l'acide glutamique doit être (19), (24) une constante « classique ». En conséquence, nous pouvons écrire :

$$K_a = \frac{m_{H^+} m_{+A^-}}{m_{+A^-}} \times \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{+A^-}}{\gamma_{+A^-}} \quad (4)$$

$$Na^+ = NaOH = m_{+A^-} - m_{H^+}$$

$$\text{Ampholyte total} = m = m_{+A^-} + m_{+A^+}$$

$$m_{+A^-} = NaOH + m_{H^+}$$

$$m_{+A^+} = m - NaOH - m_{H^+}$$

En substituant :

$$K_a = \frac{(H^+) (NaOH + m_{H^+})}{m - NaOH - m_{H^+}} \times \frac{\gamma_{+A^+}}{\gamma_{+A^-}} \quad (5)$$

et la constante titrage donnée par :

$$K'_a = \frac{K_a \gamma_{+A^-}}{\gamma_{+A^+}} = \frac{(H^+) [NaOH + (H^+)/\gamma_{H^+}]}{m - NaOH - (H^+)/\gamma_{H^+}} \quad (6)$$

Comme m_{H^+} est important seulement au commencement de la courbe de titration, nous pouvons écrire:

$$K'_a = \frac{(H^+) (NaOH)}{m - NaOH} \quad (7)$$

ou :

$$pK'_a = pH - \log \frac{NaOH}{m - NaOH} \quad (7a)$$

Cette dernière relation est connue sous le nom d'équation de Henderson-Hasselbalch.

La constante K_b représente l'ionisation de $-NH_3^+$; elle peut être calculée de la manière suivante :

$$\begin{aligned} K_B &= \frac{m_{+A-} m_{OH-}}{m_{A-}} \times \frac{\gamma_{+A-} \gamma_{OH-}}{\gamma_{A-}} \\ Na^+ &= NaOH = m_{OH-} + m_{A-} \\ m &= m_{+A-} + m_{A-} \\ m_{A-} &= NaOH - m_{OH-} \\ m_{+A-} &= m - NaOH + m_{OH-} \\ m_{OH-} \gamma_{OH-} &= (OH^-) \\ K_B &= \frac{(OH^-) (m - NaOH + m_{OH-})}{NaOH - m_{OH-}} \times \frac{\gamma_{+A-}}{\gamma_{A-}} \quad (8) \end{aligned}$$

En solution diluée :

$$(OH^-) = K_w / (H^+)$$

et

$$m_{OH-} = (OH^-) / \gamma_{OH-}$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (8)

$$K_B = \frac{K_w [m - NaOH + (OH^-) / \gamma_{OH-}]}{(H^+) [NaOH - (OH^-) / \gamma_{OH-}]} \times \frac{\gamma_{+A-}}{\gamma_{A-}} \quad (9)$$

et :

$$K'_B = \frac{K_B \gamma_{A-}}{\gamma_{+A-}} = \frac{K_w [m - NaOH + (OH^-) / \gamma_{OH-}]}{(H^+) [NaOH - (OH^-) / \gamma_{OH-}]} \quad (10)$$

Si les deux groupes ionisables de l'acide sont suffisamment différents (27), (30), la substance peut être considérée comme formée de deux acides monovalents. Dans le cas de l'acide glutamique, ils sont suffisamment éloignés sur l'échelle pH et leurs

ionisations n'interviennent pas ensemble. En conséquence, nous pouvons calculer la constante titrimétrique dans les régions alcalines en appliquant directement l'équation (10).

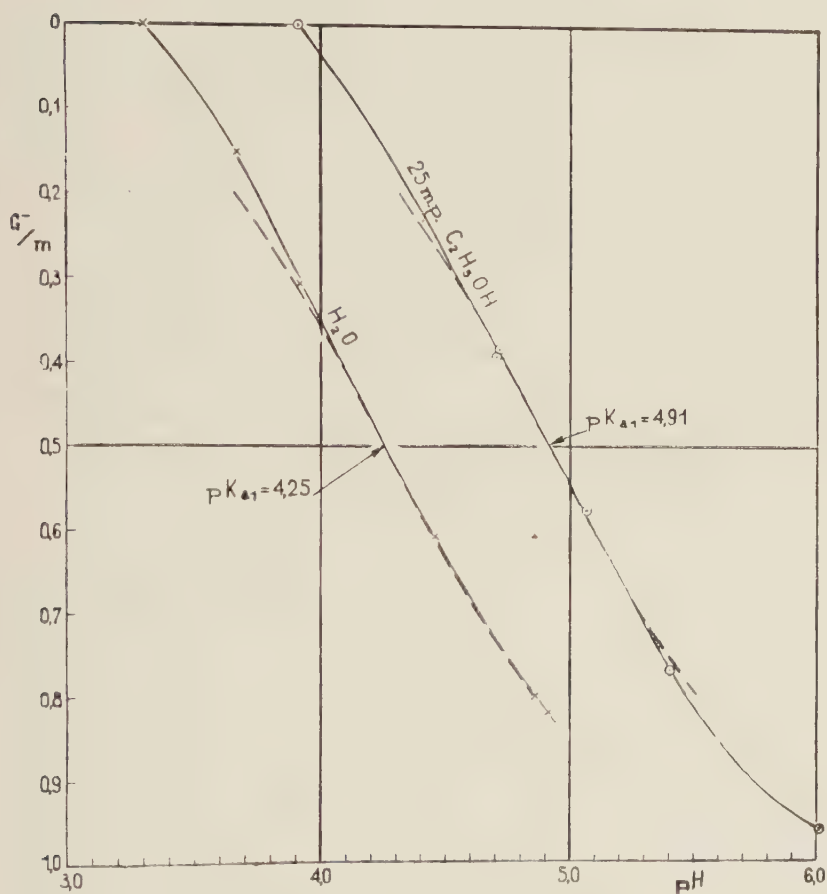


FIG. 3. — Courbe de titrage de l'acide d-glutamique dans l'eau et dans l'éthanol à 25 mol. %. G^-/m est le rapport du sel formé avec la concentration initiale de l'acide.

Les fig. 3 et 4 représentent les résultats du titrage de l'acide glutamique dans H_2O et en C_2H_5OH à 25 mol. %. Les ordonnées des graphiques donnent le rapport du sel formé à la quantité

de l'acide aminé présent au commencement du titrage (m). Pour faciliter la comparaison graphique nous avons conservé dans ces figures, les constantes «classiques». Dans le cas de pK'_{a1} ;

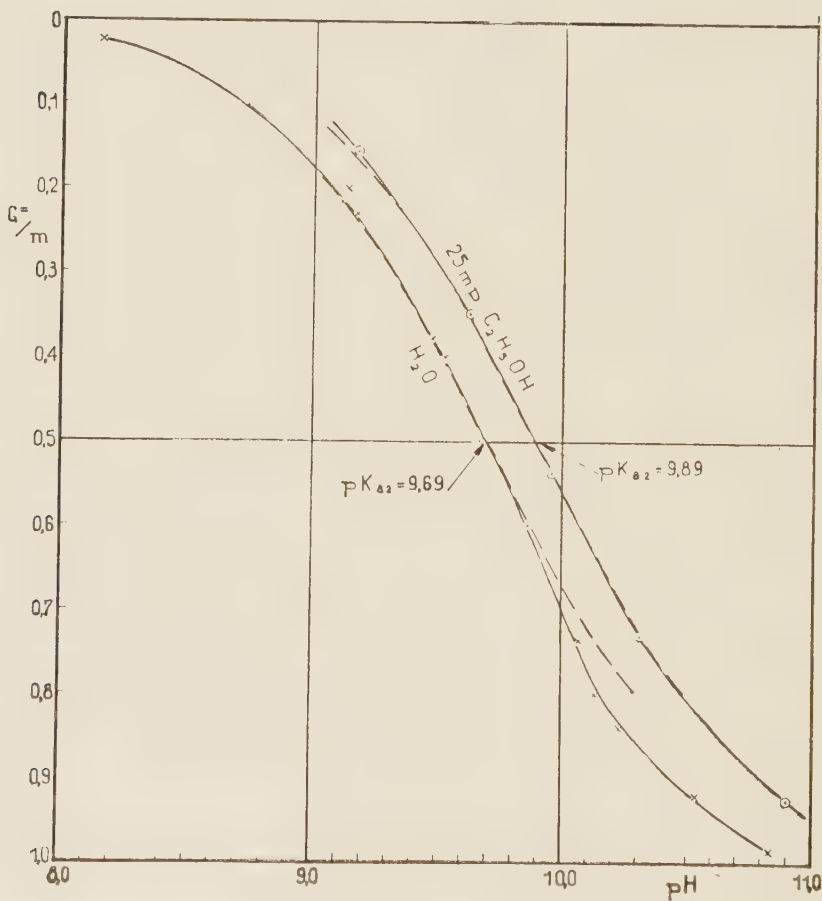


FIG. 4. — Courbe de titrage de l'acide d-glutamique dans un milieu alcalin.

nous avons la même valeur pour l'ionisation selon Bjerrum. pK'_{a2} est en réalité $pK'_B = pK_W - pK'_{a2}$. Dans toutes nos études titrimétriques, la concentration de l'acide aminé (m)

était égale à 0,0250 mol. par litre. Ces mesures étaient faites à 25°C, selon la technique que nous avons déjà décrite ; la base employée était NaOH.

Dans les fig. 3 et 4, les lignes pointillées indiquent le pH calculé au moyen de l'équation (7) et les valeurs de pH déterminées sont sur la courbe en trait plein. La correction $(\text{OH}^-)/\gamma_{\text{OH}^-}$ (équation 10) devient importante seulement aux environs de pH de 10,5. Cette correction n'a pas été employée dans les calculs.

Les constantes de dissociation de l'acide glutamique dans l'eau ont été le sujet de nombreuses recherches. Au début de la théorie des électrolytes, elles ont été déterminées par Walden (34), et Holmberg (35), et plus récemment par la méthode potentiométrique par Tague (36), Kirk et Schmidt (37), et Harris (38). Les valeurs que nous avons obtenues s'accordent très bien avec les constantes déterminées par Kirk et Schmidt (4,25 et 9,66). La valeur obtenue pour la deuxième constante par Harris diffère de celle obtenue par Kirk et Schmidt et par nous à 1/10 de pK près. La valeur de pK'_{a_1} n'en diffère pas beaucoup. La courbe titrimétrique de Tague suit de près la courbe des valeurs obtenues par Kirk et Schmidt.

Dans le tableau VI, nous donnons les constantes titrimétriques obtenues sur les deux échelles, «classique» et «zwitterion». Nous en arrivons aux conclusions suivantes : sur l'échelle «classique», l'alcool a beaucoup plus d'influence sur le groupe acide que sur le second. Si nous acceptons l'ionisation selon Bjerrum, l'effet de l'alcool sur l'ionisation du groupement carboxyle et sur la rétrogradation de l'ionisation du groupe $-\text{NH}_3^+$ est presque le même. Il y a une différence (nous devons nous rappeler que nous comparons sur une échelle logarithmique), mais en tenant compte de l'erreur possible dans la valeur de pK_w dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ à 25 mol. %, cette différence est petite. Il serait risqué de pousser cette analyse dans le domaine de la théorie physique ; nous devons nous rappeler que les constantes titrimétriques sont composées de plusieurs éléments qui peuvent varier indépendamment les uns des autres. Dans ce sens, ce que nous avons obtenu est la première approximation d'une quantité physique.

TABLÉAU VI

Les constantes titrimétriques
de l'acide d-glutamique dans l'eau
et dans l'éthanol à 25 m. %
25°C.

Dans :		H ₂ O	C ₂ H ₅ OH à 25 m %	Différence
		pK _w = 14,00	pK _w ^A = 14,75	(2)-(1)
		(1)	(2)	(3)
Classique	pK' _{a1}	4,25	4,91	0,66
	pK' _{a2}	9,69	9,89	0,20
Zwitterion	pK' _a	4,25	4,91	0,66
	pK' _B	4,31	4,86	0,55

§ 6. — La relation entre les constantes de dissociation
et le pouvoir rotatoire.

a) *Le pouvoir rotatoire et l'ionisation.*

A la base de toutes les mesures employées dans le calcul des constantes de dissociation, en partant des données optiques, il y a les règles générales de Biot et Oudemans ; pour la substance que nous étudions, elles peuvent être formulées de la façon suivante : *ces ions se trouvent ensemble ; c'est-à-dire : les rotations individuelles des ions sont additives.* Comme beaucoup de généralisations, elles ne s'appliquent pas dans tous les cas, du moins

avec toute la rigueur désirable. Aussi, en subordonnons-nous l'application aux conditions suivantes : a) la solution doit être diluée ; b) la concentration totale, c'est-à-dire la somme de tous les ions actifs, doit être constante ; c) l'ion inorganique en solution ne doit pas être remplacé par un autre, même de la même valence, dans le cours d'une même série de mesures.

Bien que, dans de nombreux cas, on peut calculer le pouvoir rotatoire des ions sans faire intervenir de mesures de pH, nous avons néanmoins donné, dans notre travail, une place importante à ces mesures.

Ajoutons, par exemple, une base à l'acide d-glutamique ; nous pouvons écrire :

$$(\alpha) = (1 - n) (\alpha)_{+A-} + n (\alpha)_{+A=} \quad (1)$$

où n est la fraction de l'acide aminé existant en solution sous forme de sel, et en conséquence : $1 - n$ est la fraction sous forme de $+A^-$ (isoélectrique). Si l'activité des ions hydrogènes et hydroxyles a une valeur très faible, les fractions de ces deux espèces ioniques sont égales (consulter équations (6) et (7), § 5,a))

$$n = \frac{\text{NaOH}}{m}$$

$$1 - n = \frac{m - \text{NaOH}}{m}$$

où NaOH sont les équivalents de la soude ajoutés à l'acide glutamique et m la concentration de l'acide. Remplaçant n et $1 - n$ dans l'équation (1), nous avons :

$$(\alpha) = \frac{(m - \text{NaOH})}{m} (\alpha)_{+A-} + \frac{\text{NaOH}}{m} (\alpha)_{+A=}$$

En résolvant les équations pour (α) , $(\alpha)_{+A-}$ et $(\alpha)_{+A=}$, nous obtenons les relations :

$$(\alpha) = \frac{\text{NaOH}}{m} [(\alpha)_{+A=} - (\alpha)_{+A-}] + (\alpha)_{+A-} \quad (2)$$

et comme dans chaque série de mesures $(\alpha)_{+A-}$, $(\alpha)_{+A=}$ et m sont des constantes, nous pouvons écrire :

$$(\alpha) = \text{NaOH } k + k' \quad (3)$$

qui signifie que (α) est une fonction linéaire de la quantité de la base ajoutée. Chaque molécule de NaOH produit un nouvel ion de l'acide glutamique.

Nous avons encore :

$$(\alpha)_{+A-} = \frac{\text{NaOH } (\alpha)_{+A=} - m (\alpha)}{\text{NaOH} - m} \quad (4)$$

et

$$(\alpha)_{+A=} = \frac{(\alpha)_{+A-} (\text{NaOH} - m) + m (\alpha)}{\text{NaOH}} \quad (5)$$

Ces deux dernières équations nous permettent de calculer les valeurs de $(\alpha)_{+A-}$ et $(\alpha)_{+A=}$ quand les autres variables sont connues. Ces dernières valeurs peuvent être aussi calculées par l'intersection des lignes droites expérimentales avec les droites

$\frac{\text{NaOH}}{m} = 0$ et $\frac{\text{NaOH}}{m} = 1$ ou 2, si nous sommes dans

un milieu alcalin. Ces équations sont évidemment aussi valables pour le calcul de la seconde acidité ou, plus exactement, pour la rétrogradation de l'ionisation du groupe $-\text{NH}_3^+$.

Des études quantitatives ont été faites sur le pouvoir rotatoire de l'acide d-glutamique en présence de quantités variables de bases, par Andrlik (39), Wood (40) et par Lutz et Jirgensons (41). Les résultats de ces recherches sont donnés sur la fig. 5. Les mesures d'Andrlik ont été recalculées en équivalents de bases ajoutés par mol. d'acide glutamique. Ces expériences mettent en évidence un fait important : la rotation de $^+\text{NH}_3 - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$ est indépendante de la nature chimique de la base employée pour la neutralisation du groupe $-\text{COOH}$ (généralisations de Hädrich). Andrlik (39) fait l'observation suivante : « Aus dieser Beobachtung kann man schliessen, dass die durch eine beliebige Base bei der Bildung eines

sauren Salzes der Glutaminsäure hervorgerufene Linksdrehung der Glutaminsäure von der Qualität der Base unabhängig ist ». Il n'est donc pas certain que cette règle s'applique aussi bien à la rétrogradation de l'ionisation du groupe —NH_3^+ ; la vérification expérimentale est difficile car les bases bivalentes sont peu solubles dans des solutions alcalines, et en conséquence, Andrlik a été

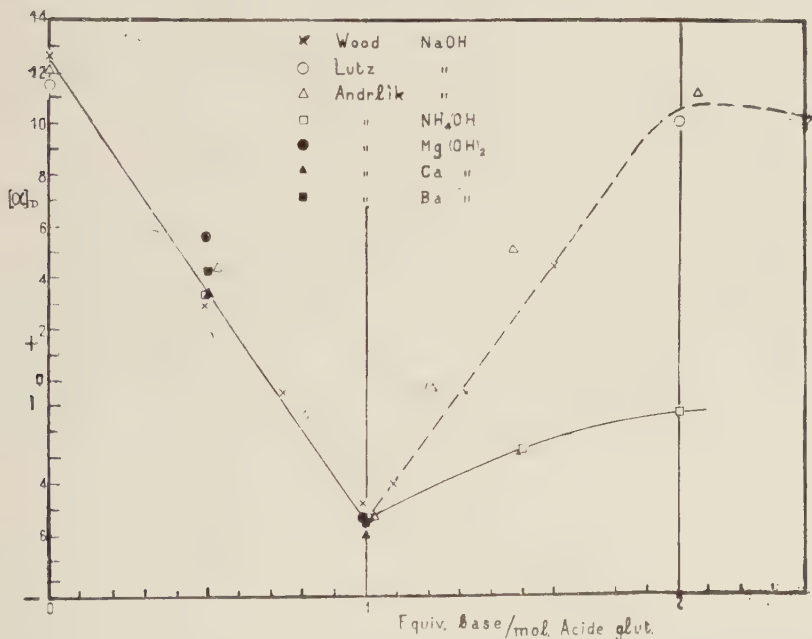


FIG. 5.— La variation du pouvoir rotatoire de l'acide d-glutamique en fonction des équivalents de base ajoutée.

obligé de filtrer avant d'examiner le pouvoir rotatoire. Comme ce savant n'a pas déterminé la quantité de base sous forme insoluble, on ne peut pas calculer celle de base en solution.

La relation exacte entre la base ajoutée et le pouvoir rotatoire est difficile à évaluer, l'erreur expérimentale étant considérable. Sur le graphique les points relatifs à la neutralisation du groupe —COOH se placent près d'une ligne droite, mais la

relation en milieu alcalin est difficile à déterminer. Avec NH_4OH la courbe a une allure particulière due, vraisemblablement non à des erreurs expérimentales, mais seulement au fait que NH_4OH est une base trop faible pour pouvoir réprimer l'ionisation du groupe $-\text{NH}_3^+$.

Nous avons pensé qu'il serait utile de nous livrer à quelques expériences pour vérifier et améliorer les résultats déjà obtenus.

A la fig. 6 est représenté le résultat des titrages polarimétriques de l'acide glutamique du côté alcalin du point isoélectrique, la concentration m étant 0,050 mol./litre et la base NaOH . La température était maintenue constante dans les limites de 23,7-24,1° C. Le titrage a été fait dans le tube de 4 mètres, chauffé électriquement, que nous avons décrit. La base était ajoutée en solution concentrée à l'aide d'une microburette (vérifiée par le « U.S.A. Bureau of Standard ») et, en conséquence, la dilution de la solution était petite ; au commencement du titrage nous avions une solution de 0,0500 m . ; à la fin de 0,0488 m . Il a été tenu compte de cette variation dans le calcul de (α) , mais l'effet de la dilution peut être négligé et, en conséquence, nous pouvons préciser que les mesures étaient effectuées à une concentration totale constante des ions d'acide aminé.

Les résultats de ces mesures indiquent une relation linéaire et, en conséquence, la validité de l'équation (3). En milieu très alcalin, les mesures polarimétriques s'écartent de la ligne droite. Cet écart vient du fait que la quantité de sel formée n'est plus directement proportionnelle à celle de base ajoutée ; la correction m_{OH^-} devient importante.

Ces observations confirment la validité des règles générales sus-indiquées. Elles confirment aussi les recherches antérieures faites sur un grand nombre d'acides et d'ampholytes actifs.

Les résultats numériques sont les suivants : la rotation au point isoélectrique est 11,7 pour la raie 5780 Å et 13,5 pour la raie 5460 Å. Pour l'ion $\text{NH}_3^+-\text{CH}(\text{COO}^-)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, les valeurs correspondantes sont : 5,7 et 6,3. Quand deux mol. de NaOH sont ajoutées, la rotation (légèrement extrapolée) est 10,0 pour la raie 5780 Å et 11,6 pour 5460 Å. Ces résultats se

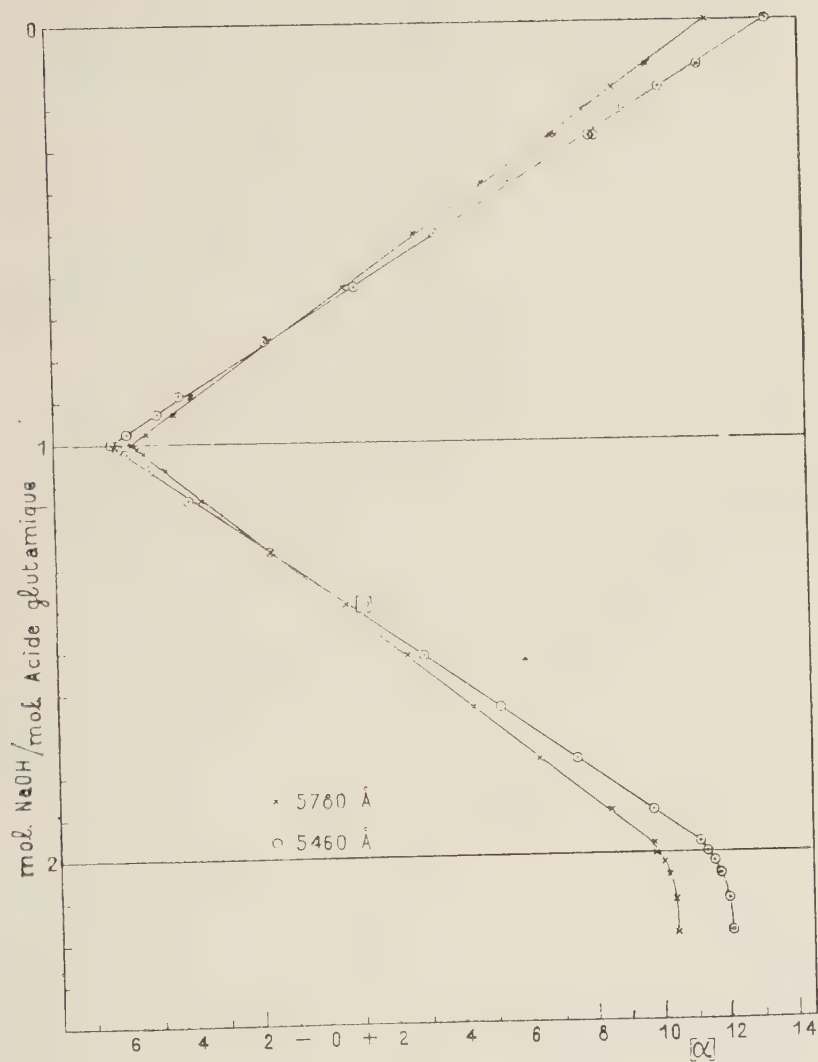


FIG. 6. — Le titrage polarimétrique de l'acide d-glutamique.

rapportent aux conditions expérimentales suivantes : la concentration est 0,050 mol., la température $23,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$. et, pour la partie alcaline, nous spécifions que la base employée était l'hydroxyde de sodium.

Pour la relation :

$$(\alpha) = \text{NaOH } k + k'$$

(neutralisation du groupe —COOH), nous avons les équations :

$$(\alpha) = - 398 \text{ NaOH} + 13,5 \quad 5460 \text{ Å.}$$

$$(\alpha) = - 350 \text{ NaOH} + 11,7 \quad 5780 \text{ Å.}$$

et pour la formation de l'ion



$$(\alpha) = 357 \text{ NaOH} - 6,3 \quad 5460 \text{ Å.}$$

$$(\alpha) = 314 \text{ NaOH} - 5,7 \quad 5780 \text{ Å.}$$

Les deux dernières équations ne sont pas valables dans la partie très alcaline du titrage. Pour simplifier le calcul, dans ces deux équations le symbole NaOH représente le nombre de mol. de soude ajoutées, diminué de la valeur constante 0,050. Les quotients de la fig. 6 peuvent être calculés en mol. de NaOH en multipliant les valeurs par 0,050.

En examinant l'équation (2), nous voyons que la constante k se compose de deux termes : la différence entre la rotation des deux espèces ioniques et m . NaOH/m représente évidemment les mol. de NaOH ajoutées par mol. de l'acide glutamique. Les différences : $(\alpha)_{+A} - (\alpha)_{+A-}$ et $(\alpha)_{A-} - (\alpha)_{+A}$ sont les caractéristiques de chaque système étudié. Elles sont proportionnelles à la pente de la ligne qui joint les rotations des deux ions intervenant dans l'équilibre (fig. 6). La constante k' peut être identifiée avec la rotation spécifique de l'espèce la plus acide.

Les équations (2) et (3) deviennent pour la neutralisation du groupe —COOH :

$$(\alpha) = - 17,4 \text{ NaOH}/m + 11,7 \quad 5780 \text{ Å.}$$

$$(\alpha) = - 19,8 \text{ NaOH}/m + 13,5 \quad 5460 \text{ Å.}$$

et pour la rétrogradation d'ionisation du groupe $-\text{NH}_3^+$:

$$(\alpha) = 15,7 \text{ NaOH}/m - 5,7 \quad 5780 \text{ Å.}$$

$$(\alpha) = 17,9 \text{ NaOH}/m - 6,3 \quad 5460 \text{ Å.}$$

Nous reviendrons sur les rotations caractéristiques des ions de l'acide glutamique dans les pages suivantes.

b) *Calcul des constantes de dissociation d'après la méthode de Wood.*

En examinant les équations données précédemment, il apparaît que l'imprécision dans le calcul des constantes de dissociation mesurées par l'électrode d'hydrogène, réside dans les difficultés qu'il y a à déterminer les coefficients d'activité.

En 1914, Wood (40) a proposé une méthode de calcul très ingénieuse. Considérons l'hydrolyse d'un sel, d'une base forte et d'un acide faible (les travaux de Wood étaient antérieurs à la théorie des Zwitterions et il considérait les ampholytes comme simples acides et bases) :



En appliquant la loi des masses, nous avons pour les constantes d'hydrolyse :

$$K_h = \frac{(\text{OH}^-) (\text{HA})}{(\text{A}^-)} \quad (2)$$

Soit x la fraction de mol.-gr. de HA existant en solution. x doit être égal à (OH^-) (équation (1)) et $1 - x$ à la quantité de sel A^- . Dans ce calcul, nous avons passé des activités aux concentrations. Mais comme nous allons employer cette équation seulement pour des mesures polarimétriques où nous postulons l'indépendance des rotations individuelles, nous

allons garder K_r dans cette équation. Désignant la concentration du sel présent au début par m , nous avons :

$$K_h = \frac{m x \cdot m x}{m(1 - x)} = \frac{m x^2}{1 - x} \quad (3)$$

Une équation semblable est également valable pour le cas d'une base faible et d'un acide fort. En considérant les pouvoirs rotatoires des ions impliqués dans l'équilibre, Wood a obtenu l'équation suivante :

$$(\alpha)_1 x + (\alpha)_2 (1 - x) = (\alpha)_3$$

où $(\alpha)_1$ est la rotation de l'acide (la forme isoélectrique dans le cas des ampholytes simples). Si nous considérons la partie alcaline du titrage $(\alpha)_2$ et la rotation du sel (d'après les termes de la théorie classique), c'est-à-dire le point où l'acide aminé est complètement neutralisé, $(\alpha)_3$ est la rotation quand un équivalent de base est ajouté à l'acide aminé, c'est-à-dire le point auquel un acide fort serait complètement neutralisé. Des considérations semblables sont également valables dans la partie acide de la courbe de titrage.

x est donné par :

$$x = \frac{(\alpha)_3 - (\alpha)_2}{(\alpha)_1 - (\alpha)_2} \quad (4)$$

A partir de cette valeur de x , nous pouvons calculer K_h ; la constante de l'hydrolyse, par l'équation (3).

Comme notre connaissance de l'ionisation des ampholytes est considérablement accrue, il est intéressant de montrer que l'on peut arriver à l'équation (3) en partant de l'équation de titrage complète déjà traitée ((2), § 5). Considérons la partie acide de la courbe de titrage, nous avons (en négligeant γ_{A+} — la concentration de ce ion étant faible) :

$$K_A = \frac{K_w}{(H^+) K_b} = \frac{m - HCl + (H^+)/\gamma_{H^+}}{\gamma_{A+} [(HCl - (H^+)/\gamma_{H^+}]}$$

Prenons $m = \text{HCl}$:

$$\frac{K_w}{K_b (H^+)} = \frac{(H^+) / \gamma_{H^+}}{\gamma_{A^+} [m - (H^+) / \gamma_{H^+}]}$$

Et comme :

$$\frac{K_w}{K_b} = K_h$$

Et comme nous avons vu dans § 4 :

$$K_h = K_A$$

En simplifiant, nous avons :

$$K_h = K_A = \frac{(H^+)^2}{\gamma_{A^+} [\gamma_{H^+} m - (H^+)]} \quad (5)$$

L'équation correspondante pour la partie alcaline de la courbe de titrage, est :

$$K_B = \frac{K_w^2}{\gamma_{A^+} (H^+)^2 [\gamma_{OH^-} m - K_w / (H^+)]} \quad (6)$$

Si nous calculons K_A des données polarimétriques et si nous mesurons (H^+) de la solution, nous pouvons calculer toutes les valeurs, en exceptant γ_{A^+} et γ_{H^+} . Mais comme la valeur de γ_{H^+} est généralement connue, nous pouvons évaluer la valeur approximative de γ_{A^+} .

Comme les valeurs de $(\alpha)_1$ et $(\alpha)_3$ sont connues par les mesures expérimentales, il nous reste à déterminer la valeur de $(\alpha)_2$. Wood (40) a essayé de déterminer cette valeur en observant un changement dans l'inclinaison de la courbe polarimétrique de titrage. Malheureusement, il existe dans les expériences de Wood, une erreur expérimentale assez considérable et il est très difficile de décider si cette variation d'inclinaison vient des erreurs ou non. Pour prouver l'existence de cette anomalie, des mesures beaucoup plus exactes sont nécessaires. La question est intéressante, car elle doit permettre le calcul de K_h uniquement par des mesures optiques. Les conditions suivantes doivent être observées pour obtenir une valeur exacte de cette

constante : a) $(\alpha)_2$ doit être connu avec précision ; b) la différence entre $(\alpha)_3$ et $(\alpha)_2$ doit être suffisamment grande (équation (4)).

En examinant les données connues, nous avons trouvé qu'un seul cas satisfait à ces conditions. Ce sont les mesures de Levene, Bass, Rothen et Steiger (42) sur la l-leucine (partie acide). Comme ces auteurs ont fait également des mesures de pH, cela nous permettra d'employer l'équation (5).

Levene et ses collaborateurs ont déterminé graphiquement la valeur de $(\alpha)_2$ sur un diagramme rotations moléculaires-équivalents d'acide (corrigés) en multipliant la quantité d'acide ajoutée par le coefficient d'activité γ_{H^+} de (H^+) , calculée à une concentration donnée des électrolytes. (Pour détails, voir exposé de la méthode de Levene.) En conséquence, tous les calculs qui suivent dépendent nécessairement de ce coefficient, puisqu'il a été employé pour le calcul de $(\alpha)_2$.

Les rotations moléculaires correspondantes sont :

$$(M)_1 = -13,1 ; (M)_2 = +18,5 \text{ et } (M)_3 = +11,4.$$

Le pouvoir rotatoire a été déterminé à 25°C. pour la raie D. En portant dans l'équation (4) les valeurs obtenues, nous avons :

$$x = \frac{7,0}{31,6} = 0,222$$

et la valeur x peut être déduite de l'équation (3) ($m = 0,100$) ; nous arrivons à :

$$K_h = K_A = 6,33 \times 10^{-3} \quad (7)$$

La valeur de K'_A selon Cohn (24) est $5,7 \times 10^{-3}$. Celle de Levene est égale à : $5,0 \times 10^{-3}$.

Pour la même solution, Levene et ses collaborateurs donnent le pH = 1,72 et $\gamma_{H^+} = 0,77$. En portant ces valeurs dans l'équation (5), nous obtenons :

$$K_A = \frac{(0,019)^2}{\gamma_{A^+} (0,100 \times 0,77 - 0,019)} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ I } / \gamma_{A^+}$$

Comme nous avons déterminé la valeur de $K_A = 6,33 \times 10^{-3}$, γ_{A+} doit être égale à :

$$\gamma_{A+} = \frac{6,2 \times 10^{-3}}{6,33 \times 10^{-3}} = 0,98$$

Cette valeur est donc égale à l'unité, aux erreurs expérimentales près. Ce n'est, sans doute, pas tout à fait le cas, car le coefficient γ_{H+} déterminé par Levene semble être trop petit. Lewis et Randall (43) ont trouvé pour la même puissance ionique $\gamma_{H+} = 0,84$. Mais nous ne pouvons pas employer ce coefficient dans l'équation (5), car pour changer la base de nos calculs, nous devons changer également le coefficient employé pour le calcul des équivalents corrigés de l'acide, car de ces valeurs dépend la valeur de $(\alpha)_2$.

Nous espérons que les considérations ci-dessus peuvent montrer les qualités et les défauts de la méthode de Wood. Pour les constantes de dissociation, elle semble donner des valeurs acceptables.

Le succès de cette méthode demande une expérimentation plus étendue et sa forme mathématique gagnerait, peut-être, à être plus rigoureuse.

c) Méthode de Levene.

La méthode proposée par Levene et ses collaborateurs, (44), (45), pour comparer les mesures potentiométriques avec les mesures du pouvoir rotatoire, peut être divisée en deux parties. La première est la détermination des rotations caractéristiques des ions ou des molécules qui interviennent. Si nous avons un acide ou une base pouvant être neutralisés avant que la solution devienne très acide, ou alcaline, le problème est très simple. Le cas de l'acide d-glutamique que nous avons examiné peut en servir d'exemple. La situation devient plus compliquée si la solution est très alcaline ou acide. Dans ce cas, l'acide ou base ne sont pas transformés totalement en sel, mais une partie notable existe à l'état libre. La quantité d'acide ou base « combinée » à l'acide aminé est moins grande que l'acide ou la base

ajouté. Le problème que nous devons résoudre consiste à calculer la quantité « combinée », ou selon Levene, l'équivalent d'acide ou base corrigé.

Soient b et a les équivalents de base ou d'acide ajoutés à une solution d'acide aminé contenant c équivalent par litre et m_{H^+} et m_{OH^-} les concentrations d'acide ou base libre en solution. Les équivalents corrigés d'acide ou base sont alors donnés par :

$$b' = \frac{b - a + m_{H^+} - m_{OH^-}}{c} \quad (1)$$

Les valeurs de m_{H^+} et m_{OH^-} peuvent être obtenues par des mesures potentiométriques au moyen des relations :

$$pm_{H^+} = pH - p\gamma_{H^+}$$

$$pm_{OH^-} = pOH - p\gamma_{OH^-} = pK_w - pH - p\gamma_{OH^-}$$

Si nous représentons graphiquement les rotations spécifiques moléculaires de l'acide aminé en fonction de b' , nous obtenons des droites. Cela a été indéniablement démontré par Levene et ses collaborateurs, dans le cas d'un grand nombre d'acides et de bases actifs.

L'intersection des droites avec les valeurs de b' égale $+1$ et -1 , nous donnent les rotations caractéristiques des espèces moléculaires existant dans la solution alcaline ou acide du système. $b = 0$ correspond à la rotation de l'espèce ionique au point isoélectrique de l'acide aminé.

Si nous résolvons l'équation fondamentale (1) (partie a)) par rapport à n , nous obtenons pour les ions $+A^-$ et $+A^=$ de l'acide glutamique :

$$n = \frac{(\alpha)_{+A^-} - (\alpha)}{(\alpha)_{+A^-} - (\alpha)_{+A^=}} \quad (2)$$

où n est la proportion de l'acide aminé qui existe en solution à l'état de sel. En conséquence, $1-n$ est la proportion en l'état

isoélectrique. Levene introduit n dans l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pK' = pH - \log \frac{n}{n - 1} \quad (3)$$

Nous pouvons simplifier le calcul en substituant à n le pouvoir rotatoire spécifique et, en divisant, nous obtenons pour le premier groupe acide de l'acide glutamique :

$$pK'_a = pH + \log \left[\frac{(\alpha)_{+A^-} - (\alpha)_{+A^=}}{(\alpha)_{+A^-} - (\alpha)} - 1 \right] \quad (4)$$

Pour la rétrogradation d'ionisation de $-\text{NH}_3^+$:

$$pK'_B = pK_w - pH - \log \left[\frac{(\alpha)_{+A^=} - (\alpha)_{A^=}}{(\alpha)_{+A^=} - (\alpha)} - 1 \right] \quad (5)$$

Les calculs ne sont pas aussi compliqués qu'ils le paraissent, car le numérateur est une constante pour chaque série de mesures et la soustraction de 1 ne pose pas de problème mathématique.

En employant les équations (4) et (5), nous avons calculé dans les tableaux VII et VIII, les valeurs de pK de l'acide glutamique. Les pH qui se trouvent dans ces tableaux ont été obtenus par les fig. 3 et 4 (ligne en trait plein). Les pouvoirs rotatoires sont ceux des fig. 6. Les valeurs de pK s'accordent bien avec celles calculées en partant uniquement des mesures potentiométriques.

Deux différences notables se manifestent : une dans la partie acide où la valeur de pK'_A a tendance à remonter au-dessus de la moyenne. Cette différence est attribuable à une représentation trop simple de la solution d'acide glutamique à l'état isoélectrique. Nous l'avons supposé ne contenir que des ions $+A^-$, ce qui n'est pas rigoureusement exact. Nous reviendrons, par la suite, sur l'état de ces solutions isoélectriques.

Une autre différence se trouve dans la partie alcaline du groupe basique et provient probablement d'erreurs expérimentales. Les

TABLEAU VII

$$pK'_a = pH + \log \left[\frac{(\alpha)_{+A-} - (\alpha)_{+A=}}{(\alpha)_{+A-} - (\alpha)} - 1 \right]$$

$$(\alpha)_{+A-} = 13,50 \quad (\alpha)_{+A=} = -6,33 \quad (\alpha)_{+A-} - (\alpha)_{+A=} = 19,83 \quad 5460 \text{ Å.} \\ 25^\circ \text{C.}$$

$\frac{\text{NaOH}}{m}$	pH	(α)	$\frac{19,83}{13,50 - (\alpha)} - 1$	pK'_a
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
0,10	3,56	11,48	8,82	(4,50)
0,20	3,75	9,50	3,96	4,34
0,30	3,91	7,53	2,32	4,28
0,40	4,08	5,52	1,485	4,25
0,50	4,25	3,65	0,992	4,25
0,60	4,44	1,56	0,661	4,26
0,70	4,64	-0,40	0,427	4,25
0,80	4,86	-2,40	0,247	4,25

mesures des solutions légèrement alcalines et dépourvues de pouvoir tampon, sont, en effet, difficiles.

On peut dire que les mesures potentiométriques soit seules, soit combinées à celles du pouvoir rotatoires, sont en bon accord avec la théorie pour l'acide glutamique qui, en ce sens, est comparable aux autres acides aminés.

d) *Méthode de Vlès et Vellinger.*

Vlès et Vellinger ont proposé une méthode permettant de calculer (α) observé en partant des valeurs connues des constantes de dissociation et des mesures d'activité des ions hydro-

TABLEAU VIII

$$pK'_B = pK_W - pH - \log \left| \frac{(\alpha)_{+A^=} - (\alpha)_{A^=}}{(\alpha)_{+A^-} - (\alpha)} - 1 \right|$$

$$pK_W = 14,00$$

$$(\alpha)_{+A^=} = -6,33 \quad (\alpha)_{A^=} = 11,57 \quad (\alpha)_{+A^=} - (\alpha)_{A^=} = 17,90 \quad 5460 \text{ Å.}$$

$$25^\circ\text{C.}$$

$\frac{\text{NaOH}}{m}$	pH	(α)	$\frac{-17,90}{-6,33 - (\alpha)} - 1$	pOH	pK'_B
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,20	9,08	-2,75	4,00	4,92	4,33
0,30	9,32	-0,05	2,33	4,68	4,31
0,40	9,52	0,81	1,507	4,48	4,30
0,50	9,69	2,60	1,004	4,30	4,30
0,60	9,85	4,41	0,666	4,14	4,32
0,70	10,00	6,22	0,426	4,00	4,37
0,80	10,15	8,02	0,247	3,84	(4,45)

gènes de la solution (46). Comme d'autres chercheurs, Vlès et Vellinger admettent que les rotations d'un mélange sont additives. Les quantités relatives des ions présents à un pH donné, sont calculées par ces auteurs en suivant les équations bien connues de Michaelis (47).

En utilisant ces méthodes, Vellinger (48) a calculé la rotation spécifique de l'acide d-glutamique en la comparant avec les rotations observées. En exprimant cette équation au moyen des constantes Bjerrum, nous avons pour cet acide :

$$\begin{aligned}
 (\alpha) = & \frac{(\alpha)_{+A=}}{1 + \frac{(H^+)}{K'_a} + \frac{K_w}{K'_B(H^+)} + \frac{(H^+)^2}{K'_a K'_A}} \\
 & + \frac{(\alpha)_{A=}}{1 + \frac{(H^+) K'_B}{K_w} + \frac{(H^+)^2 K'_B}{K'_a K_w} + \frac{(H^+)^3 K'_B}{K'_a K_w K'_A}} \\
 & + \frac{(\alpha)_{A+}}{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{K'_a K'_A}{(H^+)^2} + \frac{K'_a K_w K'_A}{(H^+)^3 K'_B}} \\
 & + \frac{(\alpha)_{+A-}}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{K'_a}{(H^+)} + \frac{K'_a K_w}{(H^+) K'_B}}
 \end{aligned}$$

Les valeurs calculées pour l'acide glutamique par Vellinger indiquent, sans aucun doute, que la variation du pouvoir spécifique est due à la différence des proportions des ions composant le système. Les constantes employées par cet auteur sont difficiles à comparer avec celles employées par nous, car nous n'avons pu trouver aucun renseignement sur la concentration et la température à laquelle les expériences ont été faites.

Dans le calcul actuel, cette équation un peu compliquée se simplifie. Par exemple, pour le point isoélectrique, nous avons :

$$(\alpha) = \frac{(\alpha)_{+A=}}{1 + \frac{(H^+)}{K'_a} + \frac{(H^+)^2}{K'_a K'_A}} + \frac{(\alpha)_{A+}}{1 + \frac{K'_A}{(H^+)} + \frac{K'_a K'_A}{(H^+)^2}} + \frac{(\alpha)_{+A-}}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{K'_a}{(H^+)}}$$

Les autres termes peuvent être négligés. Au pH de 8 et au-dessus, nous avons :

$$(\alpha) = \frac{(\alpha)_{+A=}}{1 + \frac{(H^+)}{K'_a} + \frac{K_w}{K'_B(H^+)}} + \frac{(\alpha)_{A=}}{1 + \frac{(H^+) K'_B}{K_w}}$$

En employant les constantes des tableaux VII et VIII du précédent chapitre et $pK'_A = 2,19(46)$; $pK'_a = 4,25$; $pK_w - pK'_B = 9,69$, nous avons calculé (α) à partir de nos mesures. Dans la région alcaline, les valeurs calculées s'accordent à peu près de la même façon que les constantes calculées en partant de l'équation de Levene. Les deux constantes de dissociation sont suffisamment écartées l'une de l'autre et les deux ionisations n'ont pas d'influence mutuelle. Dans la région voisine du point isoélectrique où la rotation de l'ion commence à devenir importante, l'équation de Vlès et Vellinger rend compte de l'ionisation d'une manière plus exacte que l'équation de Levene. Par exemple, pour le $pH = 3,75$ (Tableau VII) la constante calculée par la méthode de Levene diffère de la moyenne de 2 %. La valeur de (α) calculée par l'équation de Vlès et Vellinger est égale à 9,46 contre 9,50 trouvé. La différence est seulement de 0,4 %. Il faut aussi se rendre compte que la valeur de pK se trouve sur l'échelle logarithmique et en réalité la différence est encore plus grande.

On peut tenter de perfectionner ces calculs de plusieurs façons. Mais cela semble superflu pour le moment pour deux raisons : premièrement, parce qu'il existe une erreur assez considérable dans les déterminations des valeurs de pK' et deuxièmement, parce que les rotations caractéristiques des ions ne sont pas toujours des constantes.

TROISIÈME PARTIE

**Le pouvoir rotatoire des ions
de l'acide d-glutamique
en fonction de la concentration**

§ 1.. — Le pouvoir rotatoire des ions de l'acide glutamique dans la zone isoélectrique.

La détermination du pouvoir rotatoire et des autres propriétés de l'ion amphotère, $^{-}\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^{+})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, est rendue difficile par la présence des ions $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^{+})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ et $^{-}\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^{+})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^{-}$.

Pour calculer la rotation optique de cet ion amphothère, nous devons tout d'abord en calculer la concentration.

Appliquons la loi d'action de masse. Nous avons mentionné, partie II, § 4, l'expression bien connue pour le point isoélectrique :

$$(\text{H}^{+}) = \sqrt{\text{K}_\text{A} \text{K}_\text{a}} \quad (1)$$

La définition fondamentale du point isoélectrique est :

$$(\text{A}^{+}) = (+\text{A} =) \quad (2)$$

c'est-à-dire : le nombre des particules portant des charges positives doit être égal au nombre de celles portant des charges négatives. Une forme plus exacte de la relation (1) sera un peu plus compliquée : dans (2) nous comptons des particules et nous sommes ainsi à l'échelle « concentration » ; l'équation (1) découle de la loi d'action de masse et doit, par suite, pour être exacte, être envisagée à l'échelle « activité ». Par suite nous devrions multiplier le terme de droite de l'équation (1) par le rapport des coefficients d'activité des ions figurant dans l'équation (2).

Une relation fondamentale, valable pour tous les électrolytes, est que le nombre des particules positives en solution est égal à celui des particules négatives. La zone isoélectrique de l'acide d-glutamique étant au voisinage de $\text{pH} = 3$, nous devons écrire :

$$(\text{H}^{+}) + (\text{A}^{+}) = (+\text{A} =) \quad (3)$$

Si la concentration de l'amino-acide est élevée, on peut, dans beaucoup de cas, négliger (H^{+}) ; mais, avec l'acide d-glutamique, la concentration de la solution est limitée par la faible solubilité

dans l'eau de cet acide. La solubilité de l'acide d-glutamique dans l'eau a été étudiée par Pertzoff (49) et dernièrement, d'une façon plus précise, par Dalton et Schmidt (50) ; cette solubilité, à 25°, est de 0,861 gr. dans 100 cm³ de solution, soit 0,0585 mol. par litre.

Ainsi, dans le cas de l'acide glutamique, nous ne pouvons pas négliger (H⁺) dans l'équation (3) et comme les équations (2) et (3) ne peuvent être vérifiées simultanément, l'acide d-glutamique, aux concentrations étudiées, n'est pas au point isoélectrique.

On peut obtenir de la façon suivante (41) une expression s'appliquant à l'ionisation d'un ampholyte ; la loi d'action de masse nous donne (part. II, § 4, équat. (8)) :

$$(A^+) = (H^+) (+A^-) / K'_A \quad (4)$$

$$(+A=) = K'_a (+A^-) / (H^+) \quad (5)$$

Puisque :

$$(A^+) + (+A=) + (+A^-) = m \quad (6)$$

où, comme ci-dessus, m représente la concentration de l'ampholyte en mol. par litre, nous avons :

$$(+A^-) = m - (A^+) - (+A=) \quad (7)$$

et, en remplaçant dans cette équation (A⁺) et (+A=) par les valeurs tirées de (4) et (5) :

$$(+A^-) = m - (H^+) (+A^-) / K'_A - K'_a (+A^-) / (H^+) \quad (8)$$

d'où l'expression cherchée :

$$(+A^-) = \frac{m}{1 + (H^+) / K'_A + K'_a / (H^+)} \quad (9)$$

Les équations (4) et (5) devraient être exprimées à l'échelle « activité ». D'autre part, les coefficients d'activité interviennent dans le calcul des constances de titrage (partie II, § 5). Les déterminations de pH sont considérées comme représentatives de l'activité de l'ion hydrogène. Il est bien évident que dans le cas actuel nous nous trouvons devant un mélange plutôt

hétérogène de variables d'essences différentes, thermodynamiquement non compatibles entre elles. Par suite, les calculs qui vont suivre doivent être considérés comme seulement approximatifs. Étant donné que nous utilisons des solutions diluées, les différences ne seront pas importantes. En outre, ce sont bien les variations relatives des variables qui nous intéressent et non leurs valeurs absolues. C'est pourquoi les calculs ont été faits avec une précision supérieure à celle que permettent d'obtenir les constantes de titrage.

Le tableau IX renferme les résultats des déterminations de densité et de pH de l'acide d-glutamique. A partir des densités des solutions, nous calculons le volume moléculaire apparent de cet acide pour différentes concentrations. Le détail de ce calcul sera indiqué dans un des chapitres suivants concernant les densités et le volume moléculaire apparent du glutamate de sodium. Pour l'instant il nous suffira de dire que le volume moléculaire apparent est le volume, en cm^3 , occupé par 1 molécule de la substance en solution, le volume spécifique de l'eau dans la solution étant considéré comme non modifié du fait de la présence de substance dissoute et ayant le même volume spécifique qu'à l'état pur.

TABLEAU IX

La densité, le volume moléculaire apparent et le pH de l'acide d-glutamique à différentes concentrations.
24.92°C.

<i>m</i>	grs par 100 cc.	Densité $\pm 0,00003$	Vol. mol. app. cc.	pH
(1)	(2)	(3)	(5)	(6)
0,01359	0,200	0,997889	$89,2 \pm 0,4$	3,344
0,02720	0,400	0,998655	$90,1 \pm 0,1$	3,302
0,05436	0,800	1,000197	90,4	3,282
0,06799	1,000	1,000975	90,5	3,280

Ce que nous savons sur le volume moléculaire apparent de l'acide d-glutamique est plutôt incomplet. Dalton et Schmidt(44) ont déterminé ce volume moléculaire apparent, pour $m = 0,06449$, c'est-à-dire en solution sursaturée, et l'ont trouvé égal à $90,7 \pm 0,2 \text{ cm}^3$. Cette valeur, comme on peut le voir d'après le tableau IX, concorde parfaitement avec les résultats que nous avons obtenus : les deux valeurs diffèrent seulement de 0,2 %.

Dans le tableau X, figurent les résultats de nos recherches sur la rotation optique de l'acide d-glutamique à des dilutions variées. Pour la gamme de concentrations étudiées, (α) varie linéairement avec la concentration (m), 1). Ceci, cependant,

TABLEAU X
Le pouvoir rotatoire de l'acide d-glutamique.
24,5°C.

m	5780 Å.		5460 Å.		4360 Å.
	$(\alpha) = 45,8m + 9,36$		$(\alpha) = 50,6m + 10,92$		$(\alpha) = 172m + 18,80$
	(α)		(α)		(α)
	observ.	calc.	observ.	calc.	observ.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,0125	9,94	9,93	11,58	11,56	20,97
0,0250	10,50	10,50	12,17	12,18	23,09
0,0500	11,65	11,65	13,46	13,45	
à 0,0125 m : $\frac{(\alpha)_{4360}}{(\alpha)_{5460}} = 1,81$ à 0,0250 m : $\frac{(\alpha)_{4360}}{(\alpha)_{5460}} = 1,90$					

1) Il faut bien préciser que la notation (α) utilisée dans ce chapitre correspond à la notation $(\alpha)_{+A-}$ des chapitres précédents. Dans notre précédente discussion, nous n'avions pas essayé d'analyser la composition des solutions au voisinage du point isoélectrique. Comme nous le verrons, la rotation de $+A-$ est fortement influencée par la dilution, mais cette variation, en présence d'autres ions, est inconnue. Par suite, l'introduction de cette variable dans nos calculs n'aurait ajouté que peu à leur précision.

ne signifie pas que les constantes 9,36, 10,92 et 18,8 représentent les rotations spécifiques pour une dilution infinie. La solution en question contient au moins 3 ions optiquement actifs, dont les concentrations relatives varient avec la dilution, comme nous le verrons. En conséquence, ces équations ne sont valables que dans la région correspondant aux mesures expérimentales.

La rotation spécifique de l'acide d-glutamique, pour des radiations de même longueur d'onde que celles que nous avons employées a été déterminée par Clough (51) avec des solutions sursaturée de cet acide. Les résultats obtenus par cet auteur sont inférieurs aux nôtres d'environ 10 %. Il est difficile d'expliquer cette différence et nous pensons que la raison doit en être cherchée soit dans l'emploi d'une préparation ayant une rotation optique faible, soit dans un phénomène anormal se produisant dans la solution sursaturée.

Nous pouvons maintenant calculer la concentration et la rotation optique de l'ion amphotère $+A^-$. Le tableau X donne le détail du calcul de la concentration de $+A^-$.

Nous avons donné aussi dans ce tableau les rapports des concentrations des ions à la concentration totale de l'ampholyte. Comme on pouvait s'y attendre, une très grande proportion, 84 % environ, de l'ampholyte est sous la forme de $+A^-$. Ce résultat concorde bien avec les travaux de Borsook et Huffman (51) qui, à partir de la même équation, mais en utilisant une série différente de constantes, ont obtenu la valeur de 83 %.

La proportion des ions A^+ diminue si la dilution augmente, tandis que celle des ions $+A^-$ augmente, ce qui est la conséquence nécessaire de la diminution de l'acidité de la solution. La proportion des ions amphotères $+A^-$ commence à diminuer brusquement en solutions très diluées. Pour des raisons purement mathématiques, la somme de toutes les fractions doit être égale à l'unité. Comme on peut le voir, à la ligne (12) du tableau XI, nos calculs concordent bien avec les prévisions théoriques. En ce qui concerne les variables ou les constantes mises en œuvre dans nos calculs, ceci indique simplement que les déterminations ayant permis de calculer les valeurs de K'_A et de K'_a sont conformes aux mesures de pH mentionnées dans ce chapitre.

Il est curieux de noter que la variation du volume moléculaire apparent suit étroitement celle de la composition ionique. En fait, si nous portons graphiquement les valeurs du volume moléculaire apparent en fonction de la concentration de l'ion $+A^-$, nous obtenons une ligne droite parfaite, sauf pour les points de la région de sursaturation. Une telle régularité est probablement accidentelle : les valeurs extrêmes du volume moléculaire, pour des solutions très diluées ne sont pas connues avec une précision élevée ; néanmoins, ceci indique indubi-

TABLEAU XI

$$K'_A = 6,5 \times 10^{-3} \quad K'_a = 5,6 \times 10^{-5} \quad t = 25,0^\circ C.$$

$$(+A^-) = \frac{m}{1 + \frac{(H^+)}{K'_A} + \frac{K'_a}{(H^+)}}$$

		m			
		0,0136	0,02720	0,05435	0,0680
pH	(1)	3,344	3,302	3,282	3,280
$(H^+) \times 10^4$	(2)	4,53	4,99	5,22	5,25
$(H^+) / K'_A$	(3)	0,0697	0,0768	0,0804	0,0808
$K'_a / (H^+)$	(4)	0,1235	0,1120	0,1070	0,1065
$1 + (3) + (4)$	(5)	1,193	1,189	1,187	1,188
$(+A^-) = m / (5)$	(6)	0,01140	0,02285	0,04580	0,05725
$(+A^-) / m = 1 / (5)$	(7)	0,838	0,841	0,842	0,842
$(A^+) = (3) \times (+A^-)$	(8)	0,000794	0,001755	0,00367	0,00462
$(A^+) / m$	(9)	0,0584	0,0645	0,0675	0,0679
$(+A^-) = (4) \times (+A^-)$	(10)	0,00141	0,00256	0,00490	0,00160
$(+A^-) / m$	(11)	0,1036	0,0941	0,0901	0,0897
$(+A^-) / m + (A^+) / m + (+A^-) / m$	(12)	1,000	0,999	1,000	0,998

tablement que le volume moléculaire apparent, dans ce cas, est fonction de la composition de la solution, conclusion à laquelle nous pouvions nous attendre.

Dans le tableau XII, nous avons calculé la rotation spécifique de l'ion $+A^-$ à partir des valeurs de $(+A^-)/m$, $(A^+)/m$ et de $(+A=)/m$ tirées du tableau XI. Les rotations spécifiques des ions $+A=$ et A^+ ont été empruntées aux chapitres suivants traitant de la rotation de ces ions. La rotation de A^+ peut être considérée comme indépendante de la dilution, celle de $+A=$ varie avec la dilution mais, dans les limites expérimentales de ces essais une telle variation peut être négligée ; elle n'atteint, en effet, que $\pm 0,010^\circ$.

Les valeurs calculées de $(\alpha)_{+A^-}$ sont données dans la colonne (4), avec les concentrations correspondantes de $(+A^-)$ du tableau XI. Les trois points, à concentration élevée, semblent se placer sur une ligne droite.

TABLEAU XII

$$(\alpha)_{+A^-} = \frac{(\alpha) - \frac{(+A=)}{m} (\alpha)_{+A=} - \frac{(A^+)}{m} (\alpha)_{A^+}}{\frac{(+A^-)}{m}}$$

24,5°C.

m	(α)	$-1/m[-6,57(+A=) + 37,5(A^+)]$	$(\alpha)_{+A^-}$	$(+A^-)$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
0,01360	11,61	1,51	12,05	0,0114
0,02720	13,30	1,80	12,47	0,0229
0,05435	13,67	1,94	13,94	0,0452
0,0680	14,36	1,96	14,74	0,0572

TABLÉAU XIII

$$(\alpha)_{+A-} = \frac{(\alpha) - \frac{(+A=)}{m} (\alpha)_{+A=} - \frac{(A^+)}{m} (\alpha)_{A+}}{\frac{(+A^-)}{m}}$$

24,5° C.

$$5780 \text{ Å.} : (\alpha)_{+A=} = -5,90 \quad (\alpha)_{+A} = 32,7$$

$$4360 \text{ Å.} : (\alpha)_{+A=} = -8,90 \quad (\alpha)_{A+} = 66,4$$

m	$(\alpha)_{5780}$	$(\alpha)_{4360}$	$(\alpha)_{+A-}$ 5780 Å.	$(\alpha)_{+A-}$ 4360 Å.	$(+A^-)$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0,01360	9,98	21,14	10,35	21,69	0,0114
0,02720	10,61	23,48	10,77	23,83	0,0229
0,05435	11,85		12,07		0,0458
0,0680	12,47		12,80	—	0,0572

Par dilution plus poussée, $(\alpha)_{+A-}$ éprouve des variations et la droite s'incurve légèrement. Nous ne disposons pas d'assez de points expérimentaux pour pouvoir déterminer, par une formule empirique, la valeur de $(\alpha)_{+A-}$ à dilution infinie.

Un calcul analogue a été fait, dans le tableau XIII pour les radiations 5780 Å et 4360 Å.

Dans le tableau XIV, nous avons étudié la dispersion de l'acide d-glutamique. L'équation à un terme, de Drude, semble s'appliquer pour la dispersion de cet amino-acide, excepté pour la concentration 0,0125 m qui donne, pour la radiation 5780 Å, une différence d'environ 0,8 %. Il est difficile de savoir si cette différence est due à une erreur expérimentale ou à l'apparition

d'un second terme dans l'équation de Drude. Il faut bien noter que, à cette concentration, il n'y a que 0,184 gr. de substance dans 100 cm³, ce qui donnerait, avec un tube de 4 mètres de long, une rotation n'atteignant que 0,73°. Il est évident que le chiffre de la seconde décimale, pour les radiations 5780 Å et 5460 Å, n'est pas des plus certains, bien qu'il représente la moyenne de nombreuses déterminations. Cette divergence est encore plus accentuée dans le calcul de la dispersion de +A⁻, pour 0,0114 m et cette dispersion ne peut plus être exprimée par une équation de Drude à terme unique. Il n'en a pas été question dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV

Dispersion de l'acide d-glutamique.

$$(\alpha) = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

24,5° C.

<i>m</i>	<i>k</i>	λ_0^2	$(\alpha)_{5780}$		$(\alpha)_{5460}$		$(\alpha)_{4360}$	
			observ.	calc.	observ.	calc.	observ.	calc.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)

Solution « Isoélectrique »

0,0125	2,781	0,0573	9,94	10,04	11,58	11,54	20,07	2,097
0,0250	2,782	0,0694	10,50	10,51	12,17	12,16	23,09	23,09

Zwitterion, +A⁻ ;

0,0229	2,832	0,0711	10,77	10,77	12,47	12,47	23,83	23,84
--------	-------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

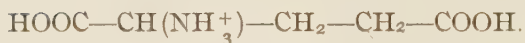
Les deux autres cases restantes, tableau XIV, contiennent des valeurs s'accordant très bien avec l'équation de la dispersion. Il est curieux de noter que la solution « isoélectrique »

d'acide glutamique contient bien, comme on le sait, au moins trois ions différents et que cependant l'équation de Drude, avec un seul terme, s'applique parfaitement à cette solution. Ceci est dû, probablement, à ce fait que la solution contient en majeure partie des ions $^+A^-$.

Les constantes λ_0^2 égales à 0,0694 et 0,0711 correspondent à des longueurs d'ondes 2635 Å et 2665 Å.

Nous remettons à plus tard la discussion de la valeur physique de ces constantes.

§ 2. — Pouvoir rotatoire de l'ion



Cet ion de l'acide glutamique existe seulement dans les solutions acides. En conséquence, nous devons obligatoirement étudier un système composé de deux corps chimiques distincts : l'acide glutamique, et un acide fort, nécessaire pour faire rétrograder l'ionisation du groupement $-\text{OOC}-$ du Zwitterion. Lorsque la quantité d'acide ajoutée est suffisamment grande par rapport à la quantité d'acide glutamique, le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide aminé doit atteindre une valeur constante, caractéristique de cet ion.

La méthode utilisée jusqu'à présent consistait à prendre une quantité fixe d'acide glutamique et à étudier la variation du pouvoir rotatoire spécifique, consécutive à une addition croissante d'acide fort. Comme nous allons le voir, ce procédé donne lieu à quelques critiques, du point de vue physico-chimique. Nous proposons une autre méthode pour atteindre ce résultat : à savoir, de prendre une quantité déterminée d'acide fort et d'y ajouter une quantité variable de chlorhydrate d'acide glutamique.

Examinons maintenant les résultats obtenus par ces deux méthodes.

a) *Pouvoir rotatoire spécifique de l'acide glutamique, lorsqu'on ajoute à une quantité constante de cet acide une quantité variable d'acide fort.*

Cette méthode fut employée par Andrlik (39), Wood (35) et par Lutz et Jirgensons (41). Andrlik étudie l'effet de plusieurs acides pour une concentration d'acide glutamique de 0,0680 *m* (température entre 20° et 21°, bien que les mesures aient été faites, pour la plupart, à 20°). Les expériences de Wood furent réalisées à 25°. La concentration d'acide glutamique n'est pas donnée par l'auteur, mais nous avons calculé par une méthode indirecte qu'elle devait être voisine de 0,044 *m*. Les mesures de Lutz et Jirgensons furent réalisées avec une solution de 0,10 *m*, à la température de 18°C. Tous ces expérimentateurs utilisèrent la raie D du sodium.

Les résultats de ces recherches sont représentés sur la fig. 7, l'acide chlorhydrique étant générateur d'ions hydrogène. Les points de Wood semblent disséminés assez mal. Lutz et Jirgensons n'ont pas assez de points dans cette région pour que l'on puisse juger de la forme de la courbe. Par contre, les points d'Andrlik semblent se placer correctement sur une seule courbe, à l'exception peut-être du second point, placé à gauche. Andrlik mesure également le pouvoir rotatoire à la concentration de 20,88. Ce résultat ne figure pas sur le graphique. Le pouvoir rotatoire pour ce point est identique à celui du point précédent (32,80).

Devant cette constatation, Andrlik conclut donc qu'avec un excès d'acide chlorhydrique, un pouvoir rotatoire constant est atteint, ce qui est une conclusion vraisemblable, à en juger par la forme de la courbe. Andrlik réalise des expériences analogues avec l'acide sulfurique. Le maximum atteint fut sensiblement égal à 32,6. L'addition d'acides succinique, citrique et acétique réduisit beaucoup le maximum. La raison en est évidente : ces acides ne sont pas assez forts pour réduire l'ionisation du groupement —COOH de l'acide glutamique. Effectivement, les maxima atteints suivent les constantes de dissociation des acides employés : pour l'acide citrique, maximum atteint : 20,6, constante

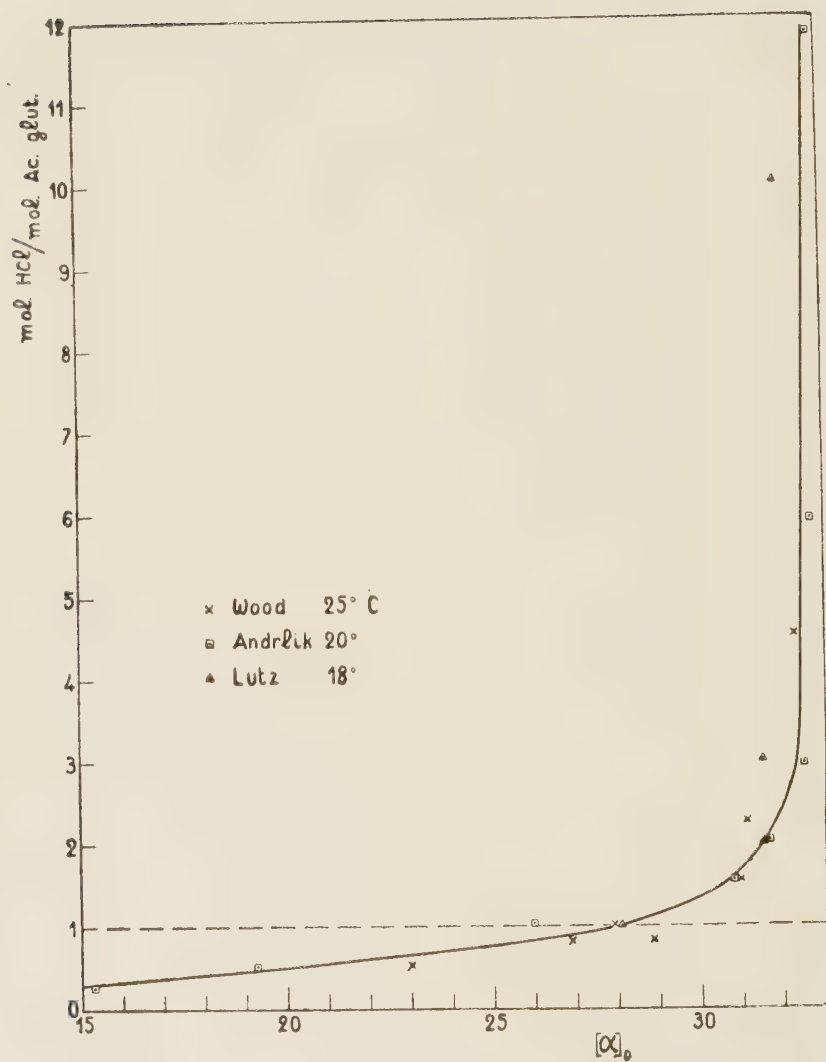


Fig. 7. — Variation du pouvoir rotatoire de l'acide d-glutamique en fonction du HCl ajouté.

de dissociation 80×10^{-5} ; pour l'acide succinique, maximum 14,1, constante de dissociation 7×10^{-5} ; pour l'acide acétique, maximum 13,8, constante de dissociation 2×10^{-5} . Plus l'acide est fort, plus la proportion de A^+ est grande dans la solution.

La difficulté qui se présente dans cette méthode est qu'une grande quantité d'acide chlorhydrique doit être ajoutée pour faire rétrograder l'ionisation. L'acide glutamique, à ce point de vue, est un acide fort. Lorsque nous ajoutons un réactif pour étudier une modification inconnue dans les propriétés de la substance, nous supposons que chaque fraction successive du réactif ajouté produit les mêmes effets. Ce n'est évidemment pas le cas pour les solutions concentrées d'acide chlorhydrique. Nous savons qu'il existe pour cela un coefficient d'activité qui dépend, de l'état physico-chimique de la solution, ; mais selon la valeur de ce coefficient d'activité la mesure des variations du pouvoir rotatoire optique pour une solution concentrée est d'une interprétation très douteuse.

Comme nous le verrons, le pouvoir rotatoire de l'ion $\text{HOOC--CH}(\text{NH}_3^+)\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$ est étonnamment indépendant de la concentration; sa rotation optique est peu modifiée par la concentration en acide aminé lui-même et en acide chlorhydrique. Cette propriété rend les expériences décrites beaucoup plus concluantes que dans le cas d'un ion à pouvoir rotatoire dépendant davantage du milieu; mais on ne saurait évidemment recommander de généraliser cette méthode.

b) *Pouvoir rotatoire de l'acide glutamique lorsqu'on ajoute à une quantité constante d'acide chlorhydrique une quantité variable de chlorhydrate d'acide glutamique.*

Les expériences indiquées ci-dessus montrent dans l'ensemble que le pouvoir rotatoire de l'ion A^+ devient constant pour une concentration suffisante en acide chlorhydrique, mais elles n'indiquent pas si la valeur obtenue est, ou non, une caractéristique de cet ion. Comme nous allons le voir, certains, parmi les ions des amphotères, sont extrêmement sensibles à la dilution; le

même ion peut être dextrogyre ou lévogyre, selon la dilution. Pour caractériser les ions, nous devons en conséquence chercher un procédé plus complet, tenant compte de toutes les variables possibles.

Landolt (53) d'abord, Oudemans (54) plus tard — ce dernier avec plus de netteté — trouvèrent qu'en solution diluée, divers sels d'acides et de bases optiquement actifs avaient le même pouvoir rotatoire spécifique, alors qu'ils différaient considérablement dans les solutions plus concentrées. En 1887, l'hypothèse d'Arrhénius sur la dissociation des électrolytes en fournit une explication : les sels d'acides et de bases ont un pouvoir rotatoire variable avec leur dilution à cause de la variation de leur dissociation électrolytique. Pour les électrolytes forts, nous pourrions dire : à cause de la variation des forces électriques dans la solution. Ce fait évident conduisit Hädrich (55) à conclure que le pouvoir rotatoire d'un électrolyte optiquement actif tend, lorsque la dilution augmente, vers une valeur déterminée, indépendante de l'ion inactif.

Ce principe a été vérifié pour bon nombre de substances optiquement actives et constitue l'une des généralisations, très rares dans cette branche de la chimie, pour lesquelles aucune exception n'a été remarquée. Nos propres mesures avec l'acide l-aspartique montrent que cette généralisation s'applique aussi bien aux acides aminés.

Nous sommes persuadé que le titrage d'une solution diluée d'acide glutamique, ou mieux le calcul des rotations caractéristiques par la méthode de Levene (voir § 6, c)) fournissent des valeurs qui sont certainement voisines de la valeur véritable. Mais cette méthode ne fournirait pas de résultats certains si elle était appliquée à l'étude de la rotation caractéristique en fonction de la concentration en acide aminé. Les mesures de pH ne sont valables que pour les solutions diluées et elles ne sauraient donc être utilisées pour les études en fonction du pH d'une propriété quelconque en solution fortement concentrée. Si l'on ne sait pas de quelles variables dépend la rotation caractéristique d'un ion déterminé d'un amphotère, on ne peut pas dire grand chose des propriétés de cet ion.

Nous nous sommes consacré ici à l'étude de l'influence de la concentration. Nous allons voir que cette influence est tout à fait caractéristique de l'ion.

Il semblerait logique de conclure que les ions optiquement actifs sont toujours caractérisés par leur pouvoir rotatoire pour une dilution infinie. Pour cet état seulement nous pouvons être certains que l'influence du constituant inactif ou des ions les uns sur les autres a été complètement éliminée.

Comme nous le mentionnons plus haut, nous pensons que la méthode la plus rigoureuse d'obtenir ces rotations caractéristiques pour les ions du type de A^+ consiste à faire varier la concentration du sel, la quantité de l'acide fort restant constante. Cet acide fort doit être évidemment en quantité telle, qu'il assure l'existence de l'ion Az , c'est-à-dire, dans le cas présent, que tous les ions optiquement actifs, excepté Az , se trouvent en quantités négligeables.

Les expériences furent réalisées de la manière suivante : à une quantité déterminée d'acide d-glutamique, était ajoutée une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, puis un excès d'acide chlorhydrique pour amener la solution à une molarité bien définie par rapport à l'acide chlorhydrique « libre ». Après chaque mesure, la solution était diluée par addition d'acide chlorhydrique de même molarité que l'acide chlorhydrique « libre » de la solution. Toutes les opérations furent réalisées par pesées. Nous avons trouvé que la plus forte concentration possible était d'environ 1,6 m., une concentration supérieure amenant la cristallisation totale.

Le système est ainsi composé d'une quantité variable de chlorhydrate d'acide glutamique en solution dans une quantité constante d'acide chlorhydrique. Les résultats d'une expérience par ce procédé avec de l'acide chlorhydrique 0,50 m., sont fournis par la fig. 8. La fig. 9 montre les rotations spécifiques pour l'acide chlorhydrique 0,25 m. et 0,75 m., pour les raies 5780 Å et 5460 Å. Par comparaison les résultats obtenus avec l'acide chlorhydrique 0,50 m. sont également sur la même figure. On constate une différence entre les résultats obtenus avec l'acide chlorhydrique 0,25 m. et 0,50 m. et ceux obtenus avec 0,50 m.

Cette différence est probablement due au fait que ces deux séries de mesures furent effectuées avec des produits provenant de divers lots d'acide glutamique droit. En raison de la grande

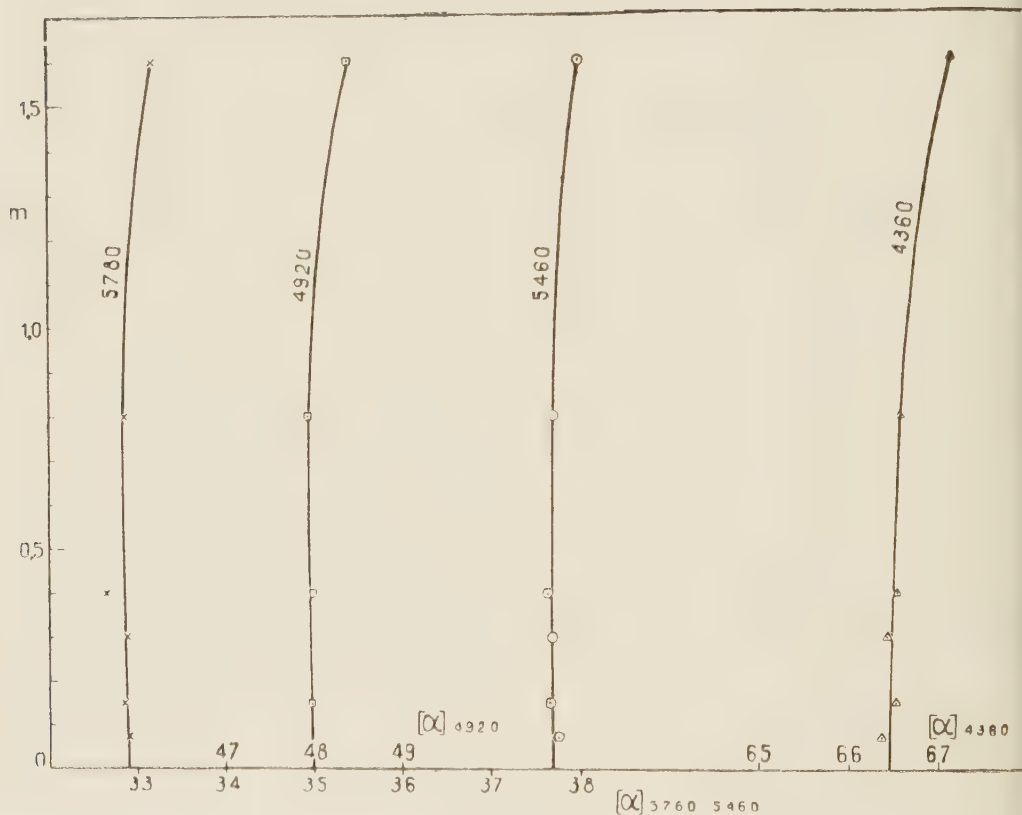


Fig. 8. — Variation du pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'acide d-glutamique en fonction de la concentration, le solvant étant une solution 0,5 m. de HCl.

échelle adoptée pour les graphiques, elle semble importante, mais en réalité la différence par rapport à la valeur moyenne atteint actuellement 0,3 % seulement.

Le coefficient de température pour le pouvoir rotatoire de cet ion est d'environ $0,8^\circ$ par 10°C ., la rotation diminue d'environ 2,1 % pour la même variation de température (raie $5460 \text{ \AA}$). La température a peu d'influence sur le pouvoir rotatoire de cet ion.

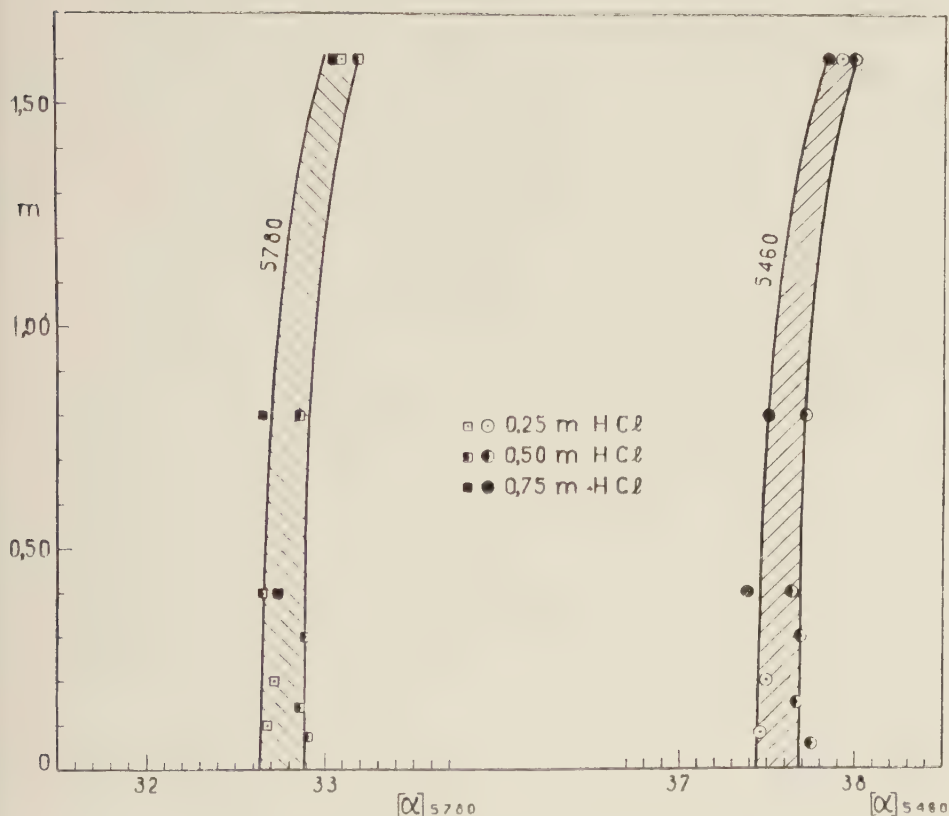


Fig. 9. — Variation du pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'acide d-glutamique en fonction de la concentration, le solvant étant une solution 0,25, 0,50 et 0,75 m. de HCl.

Les rotations spécifiques notées ici sont plus élevées que celles obtenues pour l'acide glutamique droit par Clough (51). Cet auteur détermina le pouvoir rotatoire pour une seule concen-

tration de l'acide aminé, en utilisant les raies du mercure. Cette différence a déjà été notée lorsque nous avons discuté du pouvoir rotatoire optique des solutions isoélectriques d'acide glutamique droit. La valeur de $(\alpha)_{5780}$ adoptée par Vellinger (48) pour représenter la rotation spécifique de l'ion A^+ présente une meilleure concordance. Vellinger trouve, pour une température qui nous est inconnue, 32,2, alors que notre résultat est environ 32,8 à 25°C. Comme il est très probable que l'expérimentateur a effectué ses mesures à une température plus basse, la différence doit être légèrement plus grande.

Les résultats de nos recherches montrent une constance remarquable dans le pouvoir rotatoire spécifique de cet ion. L'ion est tout à fait normal, si l'on peut s'exprimer ainsi en présence de tant de cas anormaux. Le pouvoir rotatoire augmente par exemple de 0,8 % seulement pour la raie 5460 Å (depuis une dilution infinie jusqu'à 1,60 m.). Cela montre que l'ion A^+ conserve sa rotation, indépendamment de la présence d'autres ions similaires, et, puisque chaque ion A^+ est associé à un ion chlore, nous pouvons aussi affirmer que cette rotation est aussi indépendante de la présence d'un nombre croissant d'ions Cl^- . Aux erreurs d'expérience près, le pouvoir rotatoire spécifique est également indépendant de la concentration en acide chlorhydrique. Ce raisonnement étant valable dans les limites raisonnables, si nous diminuons trop l'excès d'acide chlorhydrique, nous aurons un mélange d'ions A^+ et A^- et, par contre, si nous augmentons la concentration en acide chlorhydrique au-delà d'une certaine limite, nous modifions la rotation par « l'effet de sel ».

Les pouvoirs rotatoires spécifiques, ainsi que les pouvoirs rotatoires moléculaires, à dilution infinie, de l'ion A^+ pour plusieurs longueurs d'ondes, figurent dans le tableau XV.

Nous avons trouvé que la densité de la solution avec l'acide chlorhydrique 0,50 m. est donnée par l'équation :

$$d = 0,0642 m + 1,007,$$

où m , comme précédemment, est le nombre de molécules d'acide glutamique par litre de solution. La pente de la droite n'est pas modifiée lorsqu'on passe d'une solution à 0,25 m. d'acide

chlorhydrique à une solution à 0,75 m. Puisque la relation entre la densité et la concentration est représentée par une droite, la somme des volumes de A^+ et de Cl^- est indépendante de la concentration. Cette somme des volumes propres semble également peu modifiée par un accroissement ou une diminution d'acide chlorhydrique « libre » (entre les limites considérées). Les mesures de densité donnent environ pour le volume moléculaire apparent du chlorhydrate de l'acide d-glutamique, 118 cm³.

TABLEAU XV

Pouvoir rotatoire spécifique de l'ion
 $HOOC-CH(NH_3^+)-CH_2-CH_2-COOH$
 pour une dilution infinie.
 25° C.

	<i>Longueur d'onde en Å</i>			
	5780	5460	4920	4360
(α)	32,8	37,5	47,9	66,3
(M)	48,6	55,6	70,9	98,2

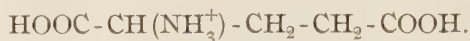
Nous observons donc dans ce cas une constance du pouvoir rotatoire spécifique, alliée à la constance du volume apparent de l'ion.

La dispersion dans la région spectrale étudiée peut être représentée par une équation de Drude à un terme. Le tableau XVI fournit les résultats de ce calcul pour deux concentrations extrêmes. Naturellement, les résultats obtenus pour une concentration inférieure sont moins certains, à cause de la diminution de la rotation mesurée. Mais, en somme, ils donnent une valeur constante pour le coefficient λ_0^2 , légèrement influencé seulement par la dilution. Les rotations pour la radiation 4920 Å ne figurent pas sur le tableau, car elles ne sont pas suffisamment

certaines. Il est généralement difficile de faire avec cette raie des mesures qui diffèrent entre elles de moins de 1 %.

TABLEAU XVI

Dispersion de l'ion



dans 0,5 m. de HCl

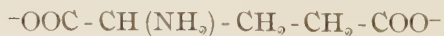
25°C.

$$(\alpha) = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

<i>m</i>	<i>k</i>	λ_0^2	5780		5460,7		4358,3 Å	
			obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
1,600	9,468	0,0489	33,19	33,20	37,99	37,98	66,15	67,13
0,150	9,425	0,0480	32,9	32,94	37,6	37,66	66,5	66,4

Les constantes λ_0^2 correspondent à des longueurs d'ondes de 2,190 Å et 2,210 Å.

§ 3. — Pouvoir rotatoire de l'ion



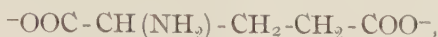
L'ion divalent de l'acide glutamique existe dans les solutions alcalines. En d'autres termes, la solution doit contenir un excès d'une base forte pour empêcher l'ionisation du groupe $-\text{NH}_3^+$.

Les expériences furent réalisées sensiblement comme dans le cas du chlorhydrate d'acide glutamique ; une quantité donnée d'acide d-glutamique fut additionnée d'une quantité de NaOH correspondant au glutamate disodique avec un excès de soude. Toutes les expériences furent réalisées à 25°C.

Comme l'indiquent les expériences suivantes, cet ion montre

une variation nette avec la concentration, mais cette variation, du point de vue quantitatif, est étonnamment simple.

a) *Pouvoir rotatoire spécifique de*



lorsqu'à une quantité constante de NaOH est ajoutée une quantité variable de glutamate disodique.

Cette série de dilutions fut réalisée dans 0,5 m. de NaOH. La plus forte concentration en glutamate disodique que nous ayons pu atteindre est de 2 m. Pour les concentrations supérieures, le sel pouvait cristalliser.

Les résultats de ces expériences sont représentés sur la figure 10. On constate que la relation entre la concentration (m) et (α) est évidemment linéaire. La dissémination des points ne semble indiquer aucune courbure.

Les droites tracées sur ce diagramme sont données par les équations suivantes :

$$5780 \text{ \AA} \quad (\alpha) = 10,84 + 1,32 m_{\text{A=}} \quad (1)$$

$$5460 \text{ \AA} \quad (\alpha) = 12,54 + 1,46 m_{\text{A=}} \quad (2)$$

$$4920 \text{ \AA} \quad (\alpha) = 16,15 + 1,90 m_{\text{A=}} \quad (3)$$

$$4360 \text{ \AA} \quad (\alpha) = 23,00 + 2,56 m_{\text{A=}} \quad (4)$$

Les constantes 10,84, 12,54, etc., représentent naturellement les rotations spécifiques du glutamate disodique pour une dilution infinie dans 0,5 m. de NaOH.

Puisque nous avons une variation nette de la rotation optique avec la concentration, il est intéressant d'examiner la dispersion de ces solutions. Nous utilisons ainsi l'équation de Drude à un terme, qui se montre capable de rendre compte de nos résultats expérimentaux. L'équation de Drude comprend deux constantes : k , constante rotatoire, et λ_0^2 , supposée représenter la longueur d'onde qui produit la rotation. La détermination de cette constante de fait une extrapolation pour une longueur d'onde plus petite. Sa précision est di-

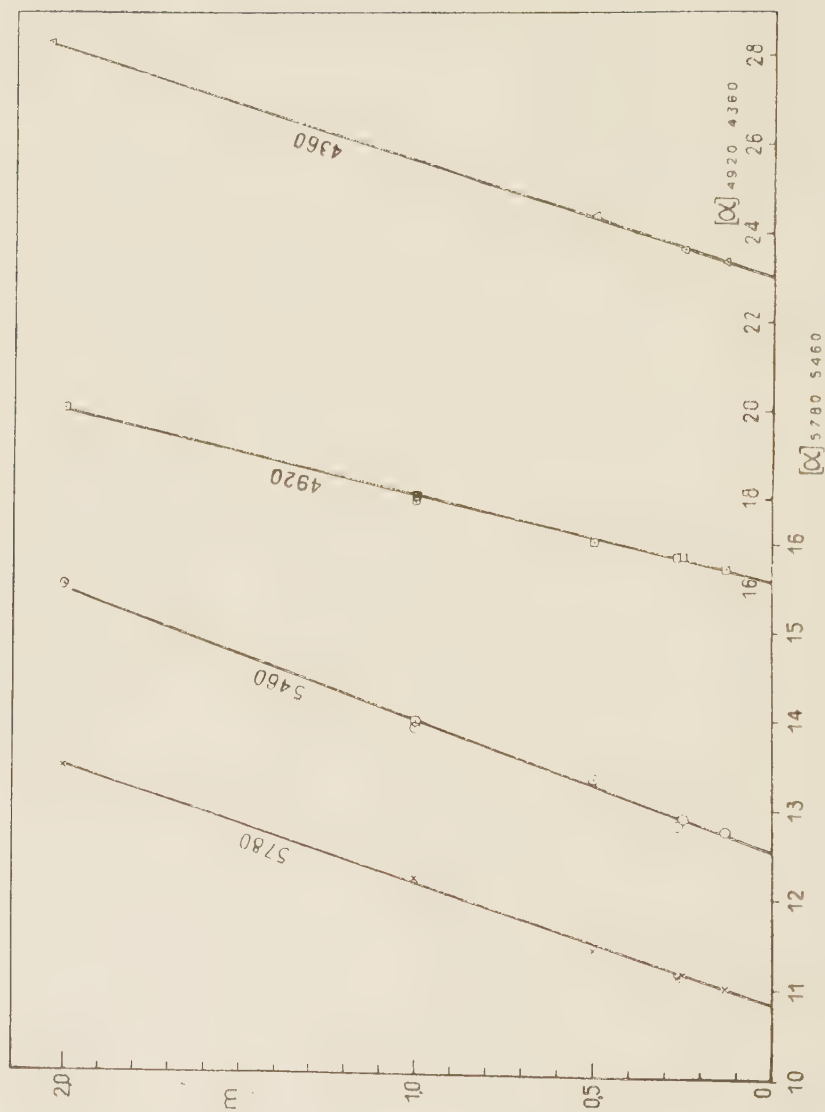


Fig. 10. — Variation du pouvoir rotatoire du glutamate disodique en fonction de la concentration, le solvant étant une solution 0,5 m. de NaOH.

rectement fonction de la région du spectre étudiée. Pour la région comprise entre 5780 Å et 4360 Å, nous ne pouvons évidemment pas espérer connaître sa valeur exacte. Néanmoins, ce procédé de calcul est extrêmement utile puisqu'il nous permet de séparer les deux variables dont (α) dépend : le pouvoir rotatoire et le facteur de dispersion, ce que ne permet pas la seule étude du rapport $(\alpha)_1/(\alpha)_2$ des rotations pour deux longueurs d'ondes différentes.

TABLEAU XVII

Dispersion du glutamate disodique dans 0,5 m. de soude.

25°C.

$$(\alpha) = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

$m_{\text{A=}}$	k	λ_0^2	λ Å	(α) obs.	(α) calc.
(1)	(2)	(3)	(4) *	(5)	(6)
dilution infinie	2,969	0,0608	5780	10,84	10,86
			5460,7	12,54	12,50
			4358,3	23,00	23,00
0,500	3,156	0,0601	5780	11,50	11,51
			5460,7	13,27	13,25
			4358,3	24,28	24,29
1,000	3,344	0,0592	5780	12,16	12,15
			5460,7	14,00	13,99
			4358,3	25,56	25,57
2,000	3,725	0,0575	5780	13,48	13,47
			5460,7	15,46	15,47
			4358,3	28,12	28,12

Le tableau XVII donne les résultats des calculs de la dispersion du glutamate disodique dans 0,5 m. de soude. Les valeurs figurant sur ce tableau sont déduites des équations (1), (2), (3), et (4) ; ce sont essentiellement des valeurs de vérifications. La vérification n'intéresse évidemment pas la dispersion, qui dépend de la position de la droite par rapport aux axes (α) (fig. 10). Comme nous le voyons, les résultats observés et calculés concordent d'une manière satisfaisante, les différences étant approximativement égales aux erreurs d'estimation de la position de la droite sur la figure 10. Les deux constantes sont variables : la constante k varie considérablement, et la constante λ_0^2 a une variation beaucoup plus faible. La variation de ces deux constantes est linéaire par rapport à la concentration, et est donnée par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} k &= 2,969 + 0,376 m_{A=} \\ \lambda_0^2 &= 0,0608 - 0,00165 m_{A=} \end{aligned}$$

En faisant intervenir ces relations dans l'équation de Drude, nous avons :

$$(\alpha) = \frac{2,969 + 0,376 m_{A=}}{\lambda^2 - (0,0608 - 0,00165 m_{A=})} \quad (6)$$

Cette équation définit le système étudié pour toutes les concentrations et toutes les longueurs d'ondes dans les limites de l'expérience.

Si nous calculons λ_0 en Å nous avons, pour une dilution infinie, $\lambda_0 = 2,465$, et pour 2 m., $\lambda_0 = 2,400$. La variation n'est évidemment pas grande et ce système physico-chimique peut être approximativement caractérisé par :

$$\lambda_0 = 2,430 \pm 0,030 \text{ Å.}$$

Les mesures effectuées avec la raie 4920 Å ne figurent pas dans le calcul, car elles ne sont pas suffisamment certaines.

La densité de ces solutions est donnée par l'équation :

$$d = 1,021 + 0,0959 m_{A=}$$

Comme dans le cas du chlorhydrate d'acide glutamique, nous n'avons pas cherché à faire des mesures très précises. Elles furent réalisées dans le but de convertir le poids en volume, et vice versa. Dans l'ensemble, la relation linéaire montre qu'il n'y a pas d'irrégularité notable dans le volume moléculaire apparent.

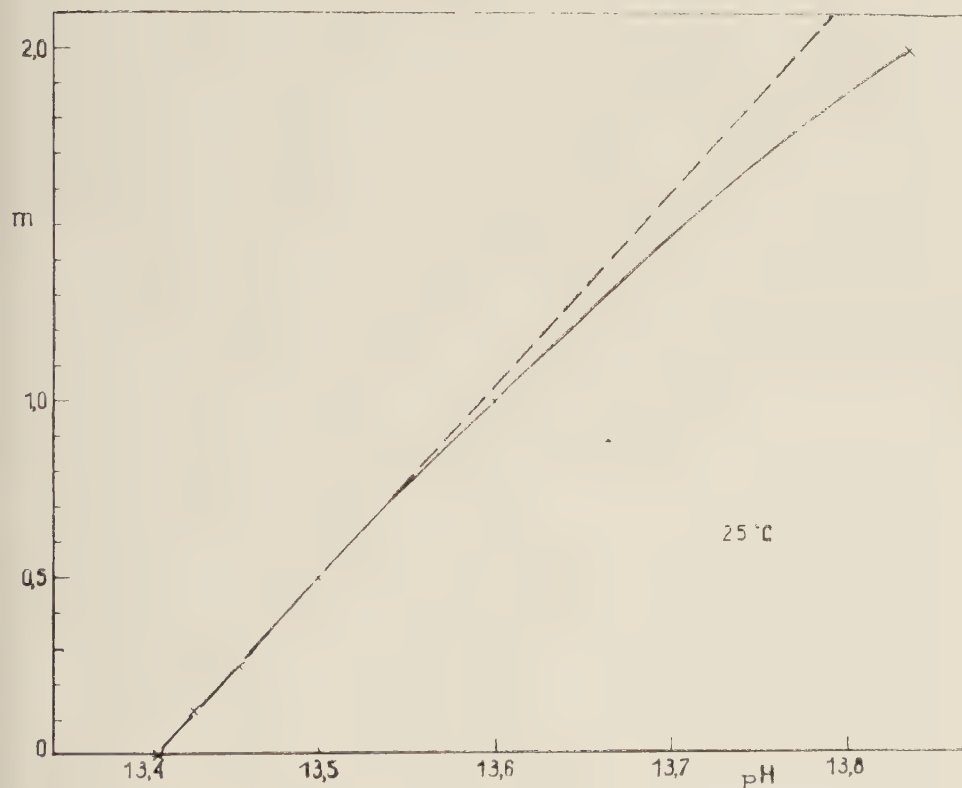


Fig. 11. — Variation du pH d'une solution de glutamate disodique en fonction de la concentration, le solvant étant une solution 0,5 m. de NaOH.

Les mesures polarimétriques furent suivies de mesures sur les activités de l'ion hydrogène, par les méthodes déjà décrites. Les résultats de ces expériences sont représentés sur la figure 11.

La relation n'est pas linéaire, la courbure de la courbe augmentant progressivement. La fonction ne peut être convenablement représentée par une droite qu'au voisinage de 0,8 m.

De l'équation (1), du § 3, II^e partie, nous tirons :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_w - \text{pOH} - pm_{\text{NaOH}} \\ \text{pK}_w - \text{pOH} &= \text{pH} + pm_{\text{NaOH}} \end{aligned} \quad (8)$$

où pm_{NaOH} est évidemment une constante (0,50) valant 0,311. Si la solution était diluée, pK_w serait aussi une constante et nous pourrions en conséquence résoudre pour pOH et déterminer l'influence de glutamate disodique sur ce coefficient d'activité. Ceci ne peut cependant pas être réalisé, puisque nous savons que pK_w varie avec la concentration en sels, surtout pour une solution aussi concentrée que celle que nous avons utilisée. En conséquence, nous ne pouvons déterminer que la différence $\text{pK}_w - \text{pOH}$, ce qui a été fait dans le tableau XVIII. Les valeurs de pH de ce tableau sont expérimentales. Comme précédemment, la température était de 25° C.

TABLEAU XVIII

pH en fonction de la concentration en
glutamate disodique.

25°C.

m	pH	$\text{pK}_w - \text{pOH}$
(1)	(2)	(3)
0,5 N NaOH	13,409	13,740
0,125	13,429	13,720
0,250	13,455	13,766
0,500	13,500	13,811
1,000	13,600	13,911
2,000	13,837	14,148

De zéro à $0,8m_{A=}$, ces résultats peuvent être représentés numériquement par les équations :

$$pH = 0,187 m_{A=} + 13,408 \quad (9)$$

et, pour $pK_w - p\gamma_{OH}$:

$$pK_w - p\gamma_{OH} = 0,187 m_{A=} + 13,719 \quad (10)$$

Ces relations peuvent certainement être modifiées par des constantes arbitraires afin de représenter la partie supérieure de la courbe. Cela n'a pas été fait pour deux raisons : d'abord, les corrections semblent très complexes et, deuxièmement la signification physique du pH pour une aussi forte concentration est douteuse, le potentiel de jonction qui était supposé éliminé dans les solutions diluées, devant avoir ici une valeur notable

L'intérêt de ce calcul réside dans une curieuse coïncidence mathématique. Le coefficient donnant la loi de variation du pH en fonction de la quantité de glutamate disodique est 0,187. Le double de 0,187 est 0,374. Ce nombre est égal, à 1/2 % près au coefficient donnant la variation de k , (équation 6)) constante rotatoire (0,376). En termes plus nets, nous avons, à température constante :

$$\left(\frac{dK}{dm_{A=}} \right)_t = 2 \left(\frac{dpH}{dm_{A=}} \right)_t$$

Nous pourrions aussitôt penser aux masses moléculaires et équivalents, qui, puisque nous utiliserons un ion divalent, sont dans le rapport de 1 à 2. En d'autres termes, tandis que la loi de variation de k , constante rotatoire, est proportionnelle au nombre de molécules, la variation de pH ou de $pK_w - p\gamma_{OH}$ est proportionnelle à la masse équivalente.

Évidemment, cette règle est vraie pour des concentrations comprises entre certaines limites.

b) *Pouvoir rotatoire de l'ion $-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ lorsque la concentration varie, le rapport entre le sel de l'acide aminé et la soude restant constant.*

Le cas étudié dans les pages précédentes représente sans aucun doute l'un des nombreux cas qui pouvaient être réalisés en faisant varier $m_{\text{A=}}$ et m_{NaOH} . En diluant simplement le glutamate disodique par la soude en plus grande concentration, nous obtiendrons une autre relation qui, pour une dilution infinie, pourrait ne pas aboutir au même point. Parmi les expérimentateurs qui ont étudié l'acide glutamique, Andrlik (39) a procédé à des mesures systématiques en ajoutant des quantités croissantes d'NaOH à une quantité constante d'acide d-glutamique. Les mesures montrent indubitablement que : premièrement, la variation, pour des concentrations d'NaOH qui ne soient pas trop grandes, est faible, mais supérieure néanmoins aux erreurs expérimentales ; deuxièmement, que la courbe, après avoir passé par un maximum, commence à décroître pour une forte concentration en soude.

Pour vérifier et étendre les résultats déjà en main, nous avons réalisé une série de dilutions dans lesquelles $m_{\text{A=}}$ et m_{NaOH} variaient simultanément, mais de telle sorte que leur quotient moléculaire reste constant : $(m_{\text{A=}} / m_{\text{NaOH}} = 1/2)$.

Les résultats de ces expériences sont représentés par la figure 12. Comme précédemment, (α) est fonction linéaire de la concentration en glutamate disodique (m sur la fig. 12). Cette relation n'est plus valable pour une dilution plus grande, pour laquelle les variations de (α) sont très supérieures. Dans la région où la fonction est linéaire, le système est défini par le groupe suivant d'équations :

$$5780 \text{ \AA.} \quad (\alpha) = 10,70 + 1,80 m_{\text{A=}} \quad (12)$$

$$5460 \text{ \AA.} \quad (\alpha) = 12,33 + 2,09 m_{\text{A=}} \quad (13)$$

$$4920 \text{ \AA.} \quad (\alpha) = 15,9 + 2,70 m_{\text{A=}} \quad (14)$$

$$4360 \text{ \AA.} \quad (\alpha) = 22,42 + 3,84 m_{\text{A=}} \quad (15)$$

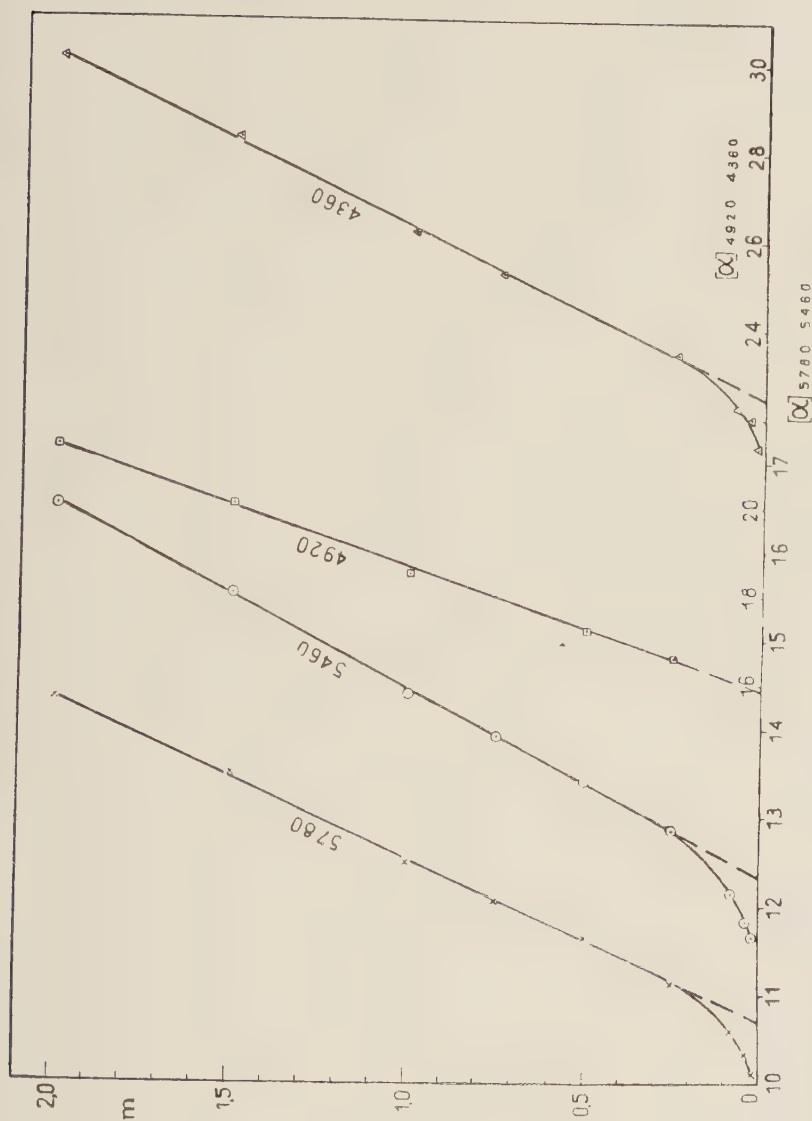


FIG. 12. — Variation du pouvoir rotatoire du glutamate disodique en solution alcaline, la dilution étant faite avec de l'eau.

La figure 13 donne les résultats des mesures du pH de ces solutions. Apparemment, ces courbes se ressemblent, mais les courbes de rotations sont en majeure partie des droites, tandis que la courbe de pH présente une nette courbure. La courbe

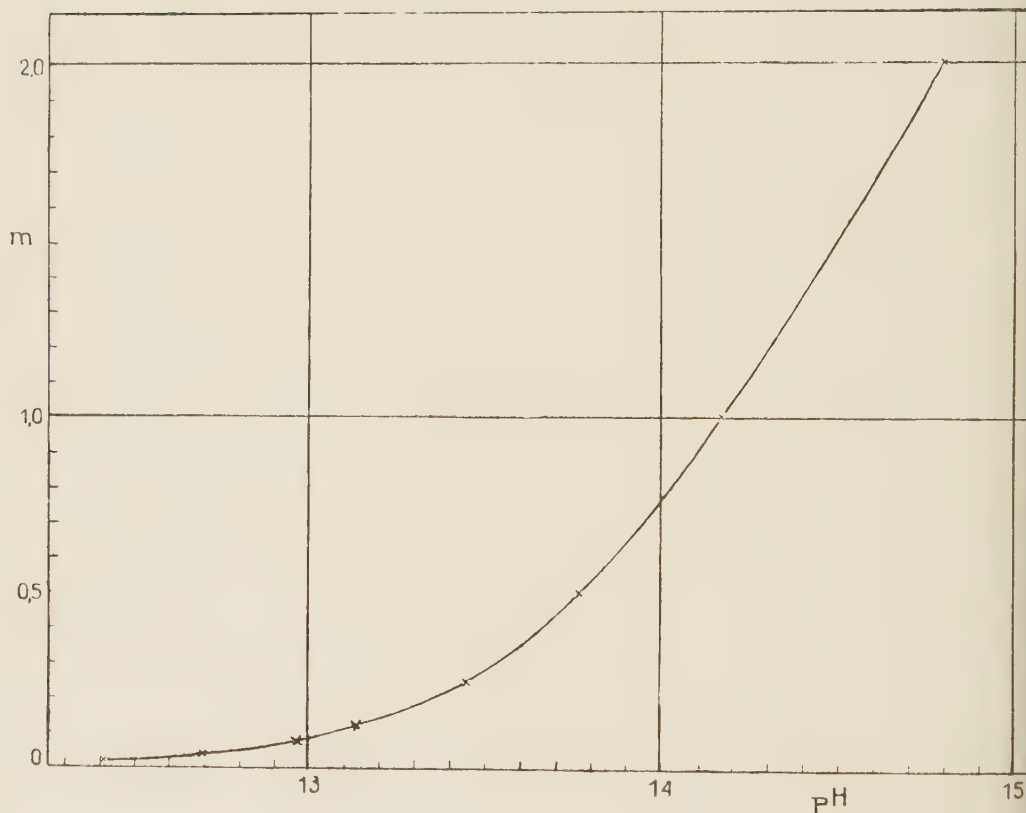


FIG. 13. — Variation du pH d'une solution alcaline de glutamate disodique en fonction de la dilution, cette dilution étant faite par l'eau.

de titrage représente un phénomène très complexe : premièrement une accumulation progressive de NaOH et, en conséquence, une diminution du coefficient d'activité, deuxièmement l'influence de glutamate disodique sur le coefficient d'activité γ_{OH^-} . De plus, le phénomène est compliqué par une variation du pK_w .

Une analyse physique d'un tel système est évidemment impossible. Ces données ont été fournies uniquement pour montrer que, dans cette série de mesures, il n'y a pas de relation simple entre le pH de la solution et son activité optique.

Dans le tableau XIX, ont été calculées les constantes de Drude, en partant de la plus forte concentration jusqu'à la valeur extrapolée pour une dilution infinie. Ce tableau donne également les constantes calculées pour la partie de la courbe qui n'obéit pas à la relation linéaire. Dans ces deux derniers cas, les valeurs observées sont les points expérimentaux. Les autres valeurs sont calculées d'après les équations linéaires, comme précédemment.

Les relations linéaires peuvent être représentées correctement par l'équation

$$(\alpha) = \frac{2,958 + 0,495 m_{A=}}{\lambda^2 - 0,0585}. \quad (16)$$

Nous pouvons faire une comparaison intéressante entre ces deux séries de mesures. Évidemment, pour chaque concentration $m_{A=}$ nous avons deux points, deux concentrations en soude : dans la première série, c'est une constante valant 0,5, dans la seconde, c'est une variable. Nous pouvons alors calculer l'effet de la soude pour diverses concentrations en glutamate disodique. En soustrayant la concentration en soude pour un $m_{A=}$ donné, et en opérant de même pour (α) , nous pouvons calculer la variation d' (α) par molécule de NaOH ajoutée. Cette comparaison ne peut être faite que lorsque la différence est suffisamment grande, puisque, dans le cas contraire, la différence entre les origines des deux droites, ainsi que les autres erreurs expérimentales deviennent trop grandes. Ce calcul est effectué sur le tableau XX pour la raie verte du mercure. Nous pouvons conclure que, pour des concentrations comprises entre certaines limites, des appoints égaux de soude produisent des variations égales de (α) , et que cette variation est indépendante de la concentration en glutamate disodique.

TABLEAU XIX

Dispersion du glutamate disodique lorsque le rapport
de $m_{A=}$ à m_{NaOH} est maintenu constant.
25°C.

$$(\alpha) = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$$

$m_{A=}$	k	λ_0^2	λ	(α) obs.	(α) calc.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
dilution infinie	2,958	0,0580	5780 5460,7 4358,3	10,70 12,33 22,42	10,71 12,31 22,42
0,50	3,204	0,0583	5780 5460,7 4358,3	11,60 13,37 24,34	11,62 13,36 24,34
1,00	3,449	0,0586	5780 5460,7 4358,3	12,50 14,42 26,26	12,51 14,39 26,26
2,00	3,945	0,0589	5780 5460,7 4358,3	14,31 16,51 30,10	14,33 16,49 30,10
0,020	2,775	0,060	5780 5460,7 4358,3	10,12 11,66 21,36	10,12 11,64 21,35
0,080	2,886	0,0602	5780 5460,7 4358,3	10,52 12,15 22,25	10,53 12,12 22,24

TABLEAU XX

Variation de (α) par molécule de NaOH ajoutée, pour diverses concentrations en glutamate disodique.

25°C.

5460 Å.

$m_{A=}$	$\Delta (\alpha)$ par molécule de NaOH.
(1)	(2)
2,00	0,294
1,75	0,297
1,50	0,296
1,25	0,295
1,00	0,293
0,75	0,27

D'après cette règle, nous pouvons facilement calculer, pour la série de dilutions obtenue avec 0,5 m. de soude, quelle serait la rotation lorsque la quantité de soude ajoutée est nulle. Pour la raie 5460 Å, cela revient évidemment à soustraire des valeurs données par l'équation (2) une quantité constante égale à 0,15. Cela déplacera simplement la droite de la fig. 10 de 0,15° vers la gauche, et la fera coïncider pour 0,07° avec la valeur extrapolée de la figure 12. C'est un résultat que nous pouvons aisément prévoir, puisque les valeurs extrapolées de la figure 12 représentent les rotations pour une concentration infiniment petite en glutamate disodique, et pour un $m_{A=}$ également négligeable, ces valeurs étant prédites par les rotations dans les solutions concentrées.

Les rotations pour une concentration négligeable en soude sont données par la relation :

$$5460 \text{ Å.} \quad (\alpha) = 12,35 + 1,46 m_{A=} \quad (17)$$

Il est intéressant de vérifier expérimentalement cette relation, c'est-à-dire, d'effectuer des mesures pour de plus faibles concentrations en NaOH, et finalement, pour $m_{\text{NaOH}} = 0$. En réalisant les mesures pour une concentration suffisamment forte en glutamate disodique, nous pouvons vérifier d'une manière plus probante ce que devient la constante λ_0^2 , lorsqu'on fait varier radicalement la concentration en soude. Les résultats de ces expériences figurent sur le tableau XXI. Les points sont expérimentaux.

Sur le tableau XXII sont rassemblés les résultats de ces calculs et les valeurs obtenues précédemment. Il est évident que la constante λ_0^2 ne montre pas une variation systématique. Les différences sont inférieures aux erreurs expérimentales dans ces mesures.

Revenons maintenant aux expériences du § 6, a). On se souvient que, dans cette partie, nous avons réalisé un titrage polarimétrique de l'acide d-glutamique pour une concentration de 0,050 m. Sur la fig. 6, nous donnions une représentation graphique des résultats, et, de la relation linéaire extrapolée, nous tirions les rotations spécifiques de l'ion A^- . La rotation actuelle, notée lorsque deux équivalents de soude étaient ajoutés à l'acide glutamique, était plus faible que la valeur extrapolée. Ce fait fut interprété en supposant que la base ajoutée ne passait pas entièrement sous forme de glutamate disodique, mais qu'une partie restait à l'état libre, ce qui est une conséquence nécessaire de l'alcalinité de la solution. Pour la solution à 1,00 m étudiée précédemment, nous sommes évidemment dans un cas analogue. La solution, pour NaOH = 0, n'est pas entièrement composée d'ions A^- . Le fait que la constante λ_0^2 n'est pas modifiée est probablement dû, comme nous le verrons ultérieurement, à une faible dispersion de l'ion $+A^-$.

TABLEAU XXI

Dispersion d'une solution à 1,00 m. de glutamate disodique
avec des quantités variables de soude.

25°C.

m_{NaOH}	λ	(α)	k	λ_0^2
	Å	obs.	(de l'équation de Drude)	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
2éro	5780	11,61		
	5460,7	13,40	3,201	0,0589
	4358,3	24,43		
0,218	5780	12,04		
	5460,7	13,86	3,326	0,0583
	4358,3	25,24		

La différence entre la valeur extrapolée et la valeur observée était, dans le cas d'une solution à 0,050 m., et pour la raie 5460 Å, 0,3 (11,6 et 11,3). Pour la solution à 1 m., la lecture correspondante donnée par l'équation (17) est 13,81, et la valeur expérimentale est 13,40. Dans le cas de la solution à 0.050 m., la différence est de 2,6 %; dans le cas de la solution à 1 m., la différence est de 3,0 %. Il est vraisemblable de conclure que nous sommes en présence du même phénomène.

Il est maintenant intéressant de faire le bilan des résultats obtenus.

Solutions diluées : Nous sommes certains que les solutions diluées et légèrement alcalines de glutamate disodique (fig. 12) sont soumises à des influences nettement différentes de celles des solutions plus concentrées. Nous sommes en droit de penser que la raison de la décroissance plus rapide de la rotation pour $m_{A=}$ inférieur à 0,2 est due à la formation de l'ion $+A=$. Ce n'est cependant pas le cas. Le rapport peut être calculé approximativement en appliquant l'équation (8) § 5. Le rapport $+A= / A=$

pour le dernier point de la courbe (fig. 12) est d'environ 10^{-3} . La quantité d'ions $+A=$ et leur contribution à la rotation sont évidemment négligeables. Cette variation ne correspond à aucune sorte connue d'ions de l'acide d-glutamique. Nous pouvons certainement imaginer dans ce cas une autre sorte d'ion, mais le coefficient de dispersion ne montre pas de modification notable et de plus, cette hypothèse ne peut pas être présentement vérifiée par d'autres procédés.

TABLEAU XXII

Constantes de dispersion d'une solution à 1,00 m.
de glutamate disodique, pour diverses concentrations en soude.
25°C.

m_{NaOH}	k	λ_0^2	λ_0 Å
(1)	(2)	(3)	(4)
zéro	3,201	0,0589	2,430
0,218	3,326	0,0583	2,415
0,500	3,344	0,0592	2,430
2,000	3,349	0,0586	2,420

Bien que le coefficient λ_0^2 tende à être un peu plus élevé pour les solutions concentrées, cette variation n'est pas assez nette pour avoir un sens physique quelconque. Nous devons nous rappeler que les coefficients de dispersion pour de faibles angles de rotation sont beaucoup moins certains pour les solutions diluées que pour les solutions plus concentrées.

Solutions concentrées : En augmentant la concentration en glutamate disodique et en soude, nous créons un milieu dans lequel la rotation de l'ion est régie par des relations très simples. Un accroissement donné de $m_{A=}$ produit une variation de (α) indépendante de la concentration. Les effets de NaOH et de la

concentration en glutamate disodique sont additifs. Un accroissement donné en soude produit pour (α) une variation indépendante de $m_{A=}$. Pour une même quantité de soude, la variation du pH occasionnée par un accroissement de la concentration en glutamate disodique est la moitié de la variation correspondante de (α).

La constante de dispersion semble être $0,0585 \pm 0,0004$ dans tous les cas, sauf pour la dilution dans 0,5 m. de NaOH. Elle montre alors une tendance nette à varier. Il faut noter que cette constante est extrêmement sensible aux erreurs expérimentales, puisque c'est une faible correction. Nous avons donc cherché à examiner plus soigneusement la dispersion dans 0,5 m. de NaOH et à dépister si possible toute erreur. Un examen attentif des valeurs expérimentales d'après lesquelles ces droites sont tracées, montra, pour la raie 4360 Å, une différence de 2 % par rapport aux mesures données par la figure 12. Puisque les mesures avec 0,5 m. de soude montrent des variations plus grandes par rapport à la moyenne, nous avons recalculé cette série de résultats en utilisant les points expérimentaux. En éliminant une concentration qui donne une constante anormalement élevée, les autres constantes sont données par une valeur moyenne : $0,0590 \pm 0,0008$, qui n'est pas en désaccord avec les autres calculs.

En retenant ces erreurs systématiques, nous devons accroître l'erreur possible sur λ_0^2 et caractériser cet ion en donnant la valeur $0,0585 \pm 0,0010$ à la constante λ_0^2 . En Å, cette constante correspond à la valeur 2420 ± 20 .

En extrapolant les relations linéaires nous pouvons de plus caractériser ce système dans une région où l'influence relative d'NaOH et des ions $A=$ est négligeable. Pour une dilution infinie, nous avons les rotations caractéristiques fournies par le tableau XXIII.

TABLEAU XXIII

Rotations caractéristiques du glutamate disodique
pour une dilution infinie
25°C.

<i>longueur d'onde</i> Å	(α)	(M)
(1)	(2)	(3)
5780	10,75	15,60
5460	12,35	17,90
4920	16,0	23,2
4360	22,50	32,65

Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues par le titrage polarimétrique. Ces rotations spécifiques furent obtenues avec une solution à 0,050 m. et furent : pour 5780 Å : 10,0 ; pour 5460 Å : 11,6.

Les raisons pour lesquelles nous avons préféré caractériser l'ion A⁼ comme nous l'avons fait, en donnant plus de poids aux valeurs obtenues à partir de systèmes contenant des quantités relativement grandes de glutamate disodique et de soude, sont doubles : d'abord ces systèmes obéissent à des relations quantitatives remarquablement simples, ce qui nous donne des valeurs certaines pour les rotations lorsque la dilution est infinie. Toute mesure basée sur l'estimation du pH par la pile à hydrogène est nécessairement réservée aux solutions diluées puisque l'activité de l'ion H⁺ n'est, que dans les solutions diluées, proportionnelle à la concentration et valable quantitativement pour les titrages polarimétriques. D'après ces restrictions, l'estimation des rotations pour une dilution infinie est impossible, quoique la valeur obtenue ne doive pas être très éloignée de la véritable.

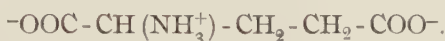
Deuxièmement, il n'y a pas de raison à priori pour que la rotation spécifique obtenue pour le point de complète neutrali-

sation soit une rotation caractéristique de l'ion en question. Les propriétés optiques de cet ion ne sont pas nécessairement limitées par les prédictions des équations déduites de la loi d'action de masses.

Au delà de la neutralisation complète, l'équation d'équilibre ne s'applique évidemment pas. Ce qui se produit au delà de la neutralisation complète pour la rotation de l'ion, n'a pas de sens pour ou contre les relations quantitatives déduites du titrage polarimétrique.

C'est à ce point de vue que nous avons entrepris l'étude des propriétés de l'ion divalent de l'acide glutamique, et que nous pensons avoir montré qu'il obéit à des règles quantitatives.

§ 4. — Pouvoir rotatoire de l'ion



D'après la théorie de Bjerrum, que nous avons admise dans cet exposé, cet ion a une charge maximum. Parmi les faits qui confirment cette théorie, nous pouvons noter une curieuse régularité dans la solubilité des ions de l'acide glutamique. Nous nous souvenons que, dans le cas de A^+ , il était impossible d'obtenir une solution stable pour une concentration supérieure à 1,60 m. Dans le cas du glutamate disodique, nous avons pu faire des mesures avec une solution à 2,00 m. Dans le cas présent, nous avons pu obtenir des solutions parfaitement stables avec une concentration atteignant 3,00 m. Il semble, en somme, que la « stabilité » croisse avec le nombre des charges. Nous préférons employer le mot « stabilité », plutôt que solubilité puisque, pour la plus forte concentration, toutes ces solutions sont probablement sursaturées ; aussi, nous préférons mesurer la tendance à cristalliser, plutôt que la solubilité.

Au point de vue des équilibres de l'hydrogène, cet ion résulte d'une véritable neutralisation du groupe $-\text{COOH}$. En ce sens, nous pouvons peut-être le comparer à l'acétate de sodium, quoique la charge de l'ion soit certainement tout à fait différente,

L'ion $+A=$ se forme pour un pH compris entre 7 et 8, et, de ce fait, les mesures de pH n'ont guère de sens. Si elles pouvaient être réalisées dans une solution qui, comme celle-ci, ne soit pas « tampon », elles représenteraient plutôt la variation de l'activité de l'eau pour des concentrations croissantes de glutamate monosodique. Malheureusement, ces mesures sont difficiles à réaliser expérimentalement.

L'ion de l'acide glutamique portant trois charges est extrêmement variable dans son pouvoir rotatoire. Aussi, nous avons étendu nos mesures à l'influence de la température, et nous avons également étudié quelques autres propriétés physiques de cet ion.

a) *Pouvoir rotatoire optique de l'ion $+A=$ en fonction de la concentration et de la température.*

La préparation des solutions fut réalisée comme dans le cas des expériences précédentes; nous n'avons évidemment ajouté qu'un équivalent de soude. Après complète dissolution, les mesures furent effectuées dans un tube polarimétrique de longueur appropriée. La rotation fut observée pour les quatre raies de l'arc au mercure, à quatre ou cinq températures différentes. Les résultats furent disposés sur un grand graphique et nous avons fait passer une ligne par les points expérimentaux. Par manque de place, nous ne pouvons donner tous ces graphiques, mais nous avons choisi l'un d'entre eux, qui donne la plus mauvaise dissémination des points expérimentaux (fig. 14). Ce graphique représente les expériences réalisées avec une solution à 0,150 m. de glutamate monosodique. Les rotations furent mesurées au moyen d'un tube de 1 mètre, entièrement en verre, et avec un tube de 2 mètres, de grand diamètre, et chauffé par l'eau (points marqués de petites croix sur le côté droit, fig. 14). On jugera peut-être mieux de l'erreur expérimentale d'après le calcul suivant : pour un tube de 1 mètre, avec une rotation spécifique de 6,00, une erreur de 0,01° sur l'angle α mesuré correspond à une erreur de 0,03° pour (α) . Pour un tube de deux mètres l'erreur est réduite à 0,015°. La différence moyenne par rapport

aux lignes moyennes tracées sur la figure 14 pour les raies 5780 et 5460 Å est de $0,04^\circ$. Il s'ensuit que nous pouvons effectuer nos mesures avec une précision moyenne d'environ $\pm 0,01^\circ$ pour α . L'erreur totale peut cependant être plus grande puisque, dans cette différence, nous n'avons pas inclus l'erreur provenant de la dilution, et en particulier les différences existant entre diverses préparations.

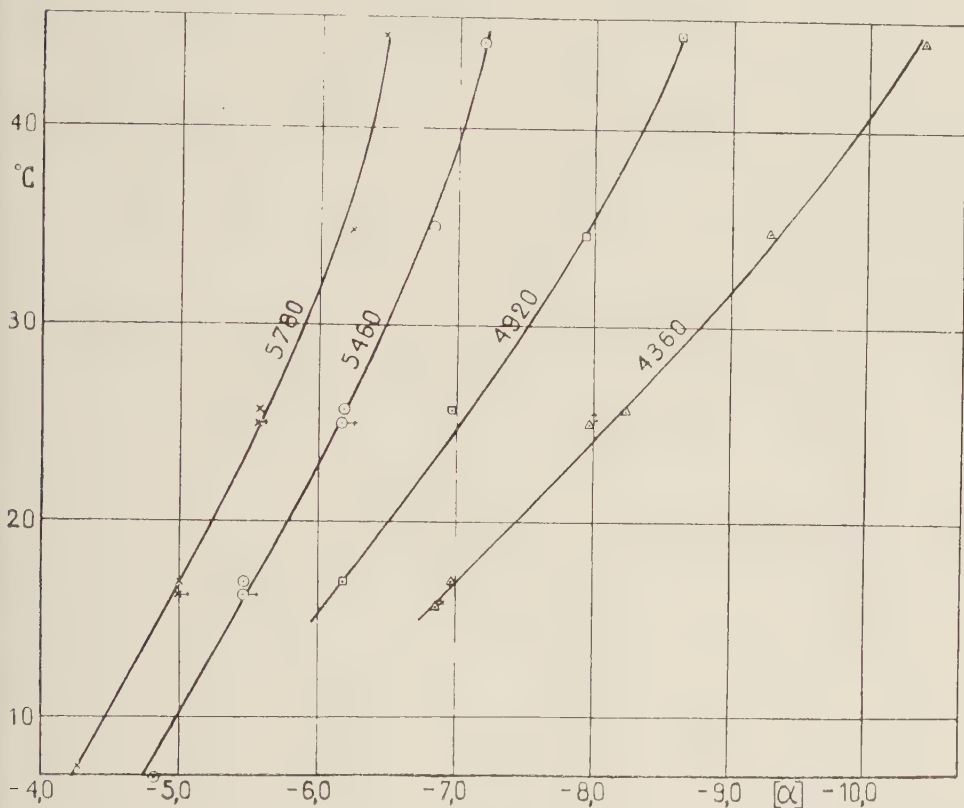


FIG. 14. — Variation du pouvoir rotatoire en fonction de la température d'une solution à 0,15 m. de glutamate monosodique.

Une autre cause d'erreur plus difficile à déterminer est l'erreur provenant du tube polarimétrique lui-même. Nous pouvons

bien soupçonner une telle erreur pour des tubes de grandes dimensions, dont la construction et la mesure sont plus compliquées que pour un tube plus court. La manière la plus simple de contrôler cette cause possible d'erreur, consiste à comparer la rotation de la même solution, en utilisant des tubes différents. D'après cela, nous avons construit deux séries de tubes de 4 mètres, décrits dans la première partie en détails. L'un est un tube de 4 mètres, d'une seule pièce, chauffé électriquement, le second se compose de deux tubes de 2 mètres, chauffés par une circulation d'eau. Sur la figure 15 nous avons comparé ces tubes en utilisant une solution à 0,050 m. de glutamate monosodique. Les croix sur ce graphique sont les mesures obtenues avec le tube unique chauffé électriquement, les carrés sont les points obtenus avec les deux tubes de deux mètres et enfin, les triangles sont les valeurs obtenues avec un seul tube de 2 mètres. En prenant $(\alpha) = 6,00$, α vaut, pour un tube de 2 mètres, $0,88^\circ$ et, pour un tube de 4 mètres, le double évidemment : $1,76$; une erreur sur α de $0,02^\circ$ équivaut pour un tube de 2 mètres à une erreur de $0,10^\circ$ sur (α) . La plus grande différence observée pour le tube de 2 mètres est le point $5460 \text{ \AA}$, près de 25°C ., qui s'écarte de $0,17^\circ$ de la ligne moyenne. Quand nous plaçons en série un autre tube de deux mètres, formant ainsi une longueur totale de 4 mètres, les résultats concordent extrêmement bien avec ceux obtenus avec un seul tube de 4 mètres, chauffé électriquement. Nous pouvons donc conclure que les deux séries de tubes donnent des résultats identiques.

D'après les graphiques déjà mentionnés, analogues à la figure 14, nous avons tracé les figures 16 à 21, qui représentent la variation de la rotation optique en fonction de la concentration, pour diverses températures. Comme pour les graphiques précédents, m est la concentration du sel de l'acide glutamique en molécules par litre de solution. L'échelle supérieure des (α) se rapporte à une longueur d'onde de $4360 \text{ \AA}$, l'échelle inférieure aux longueurs d'onde 5780 et $5460 \text{ \AA}$.

L'ion A^+ est beaucoup plus modifié par la concentration que les ions A^+ et A^- . Les lignes réunissant les points expérimentaux ne sont pas des droites : elles montrent une courbure nette

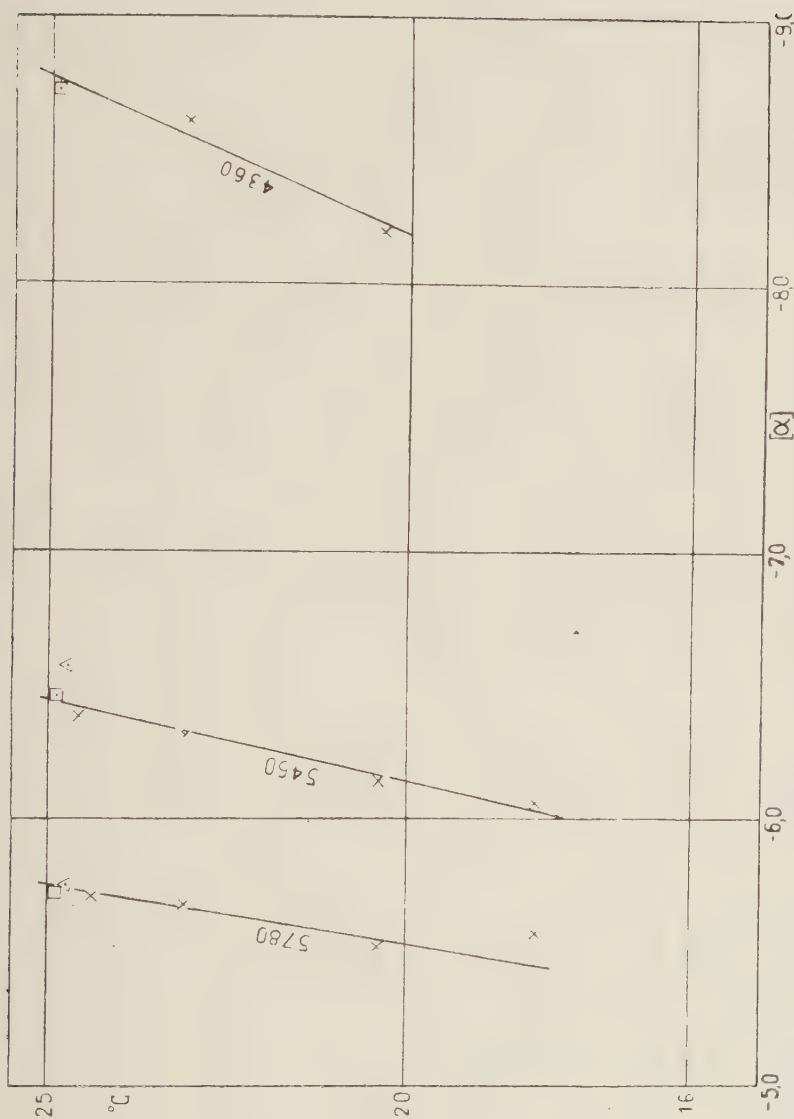


FIG. 15. — Comparaison des résultats obtenus avec deux tubes de 2 mètres (points entourés d'un carré), un seul tube de 2 mètres (triangles) et un seul tube de 4 mètres (croix). La solution est 0,05 m. de glutamate monosodique.

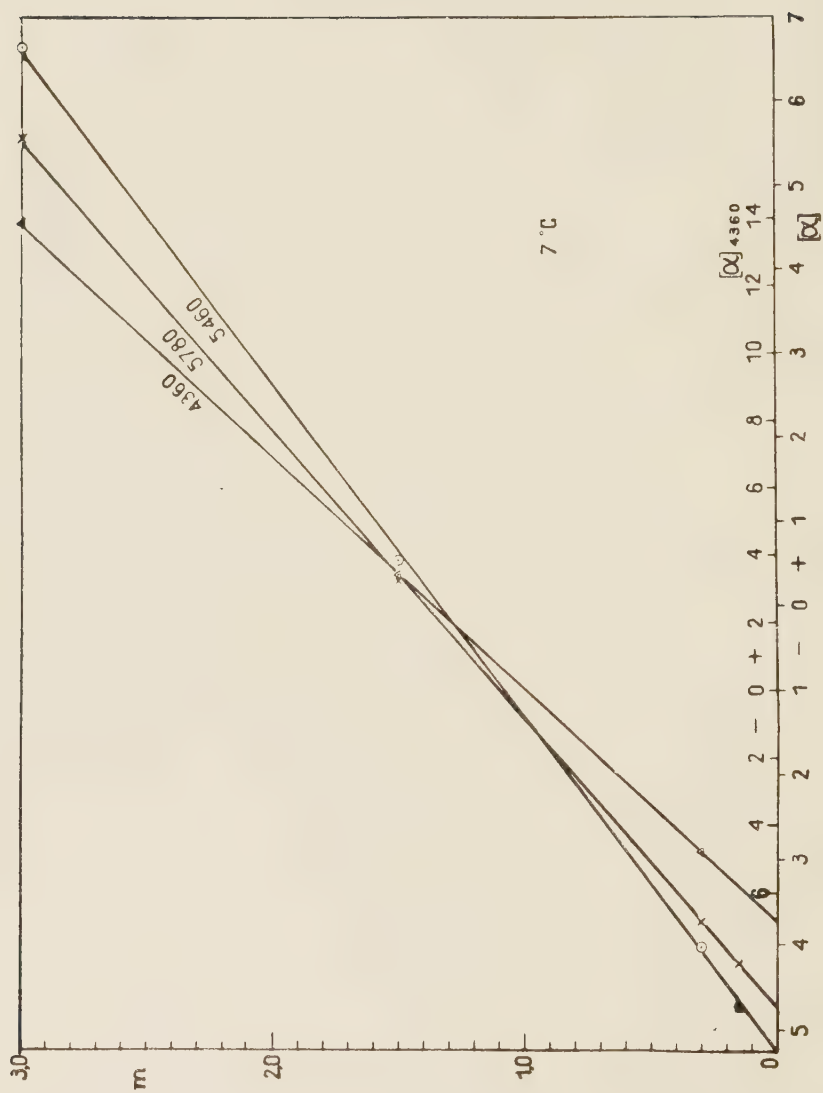


FIG. 16

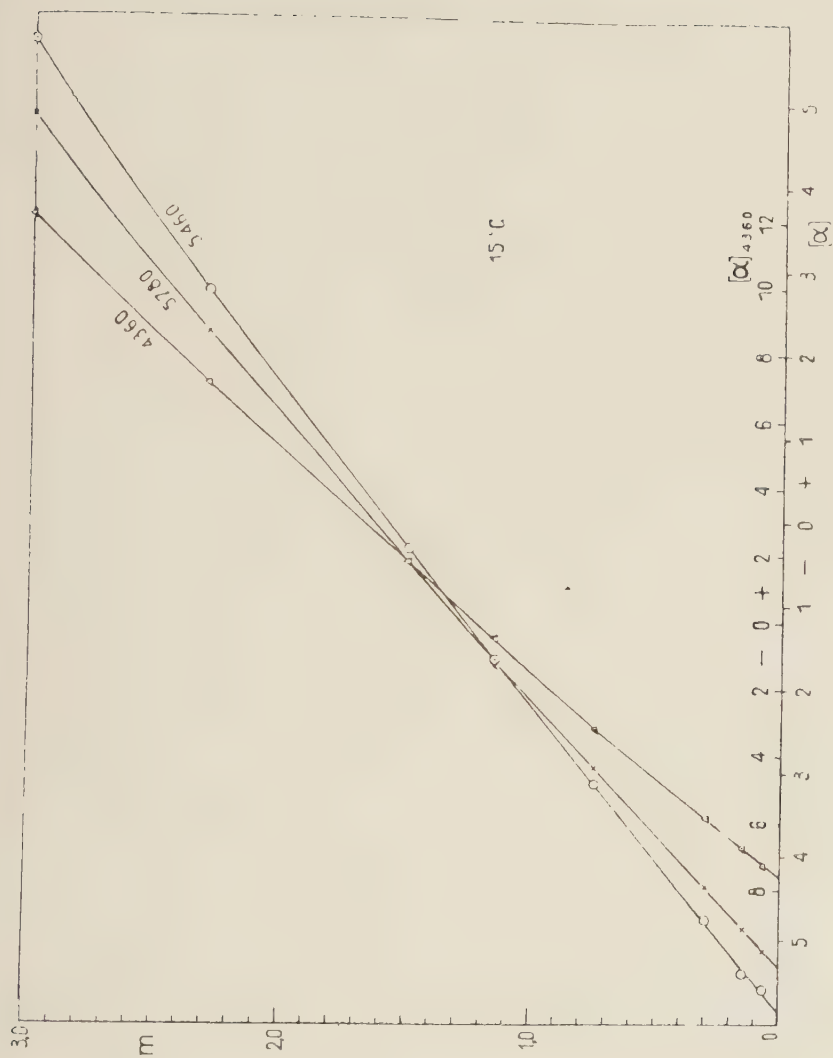


FIG. 17

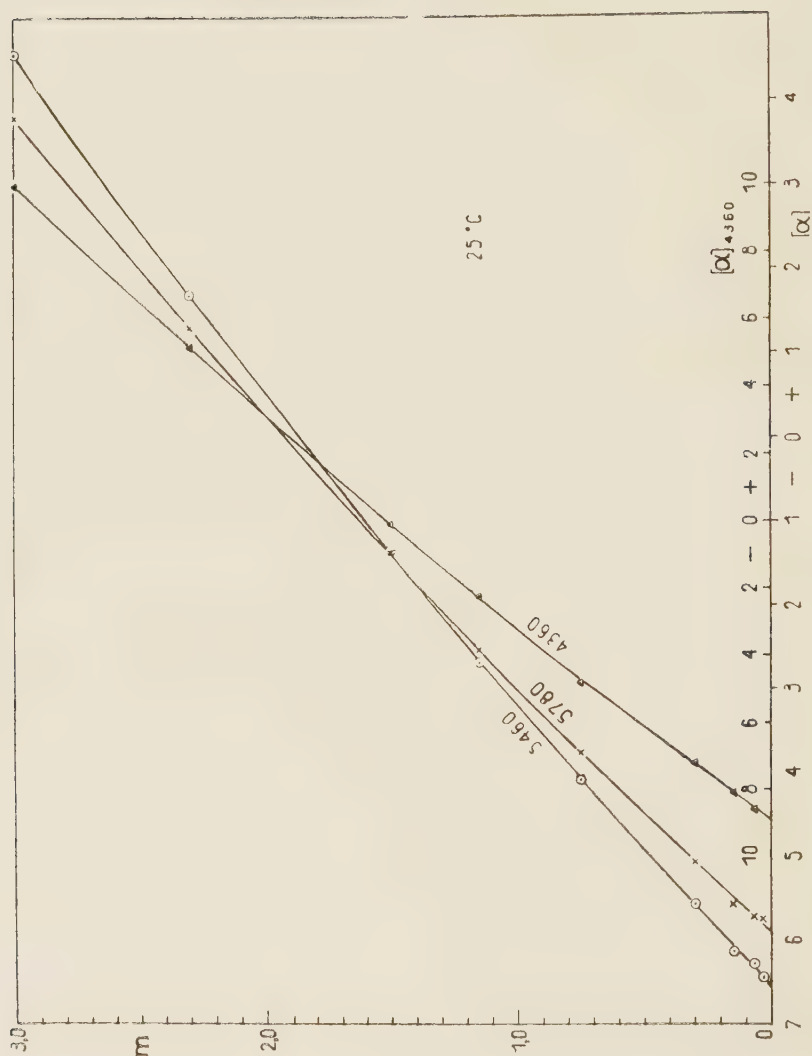


FIG. 18

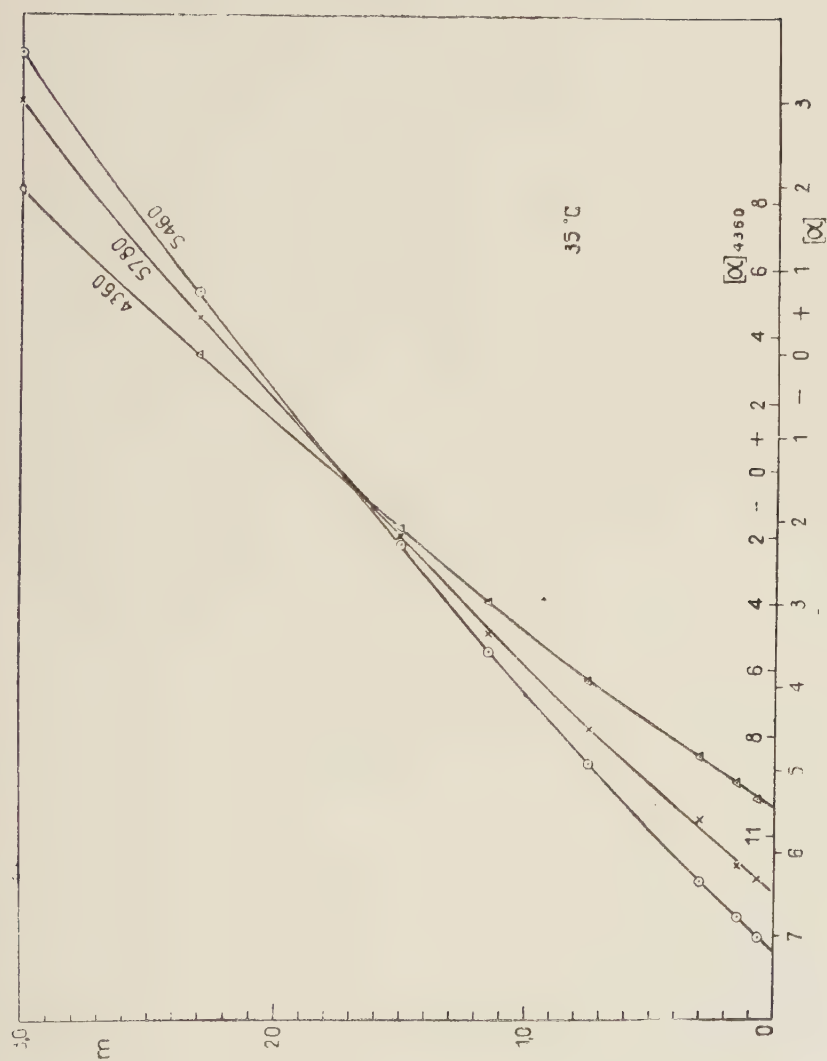


FIG. 19

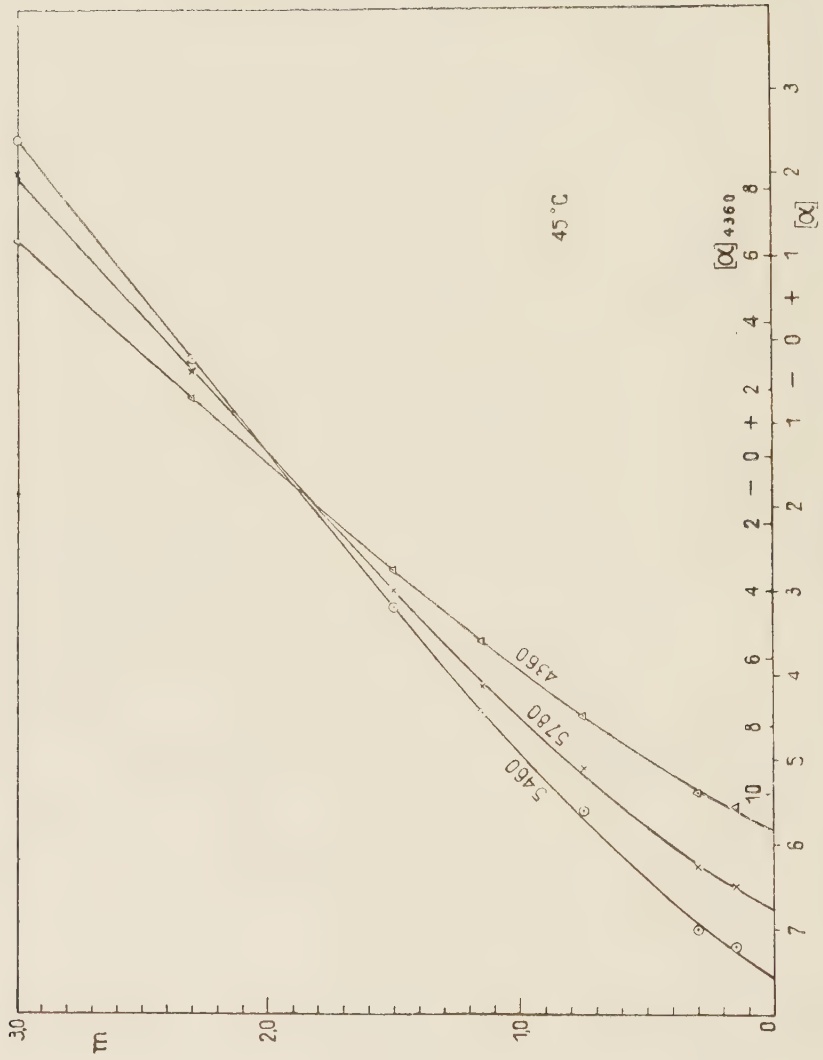


FIG. 20

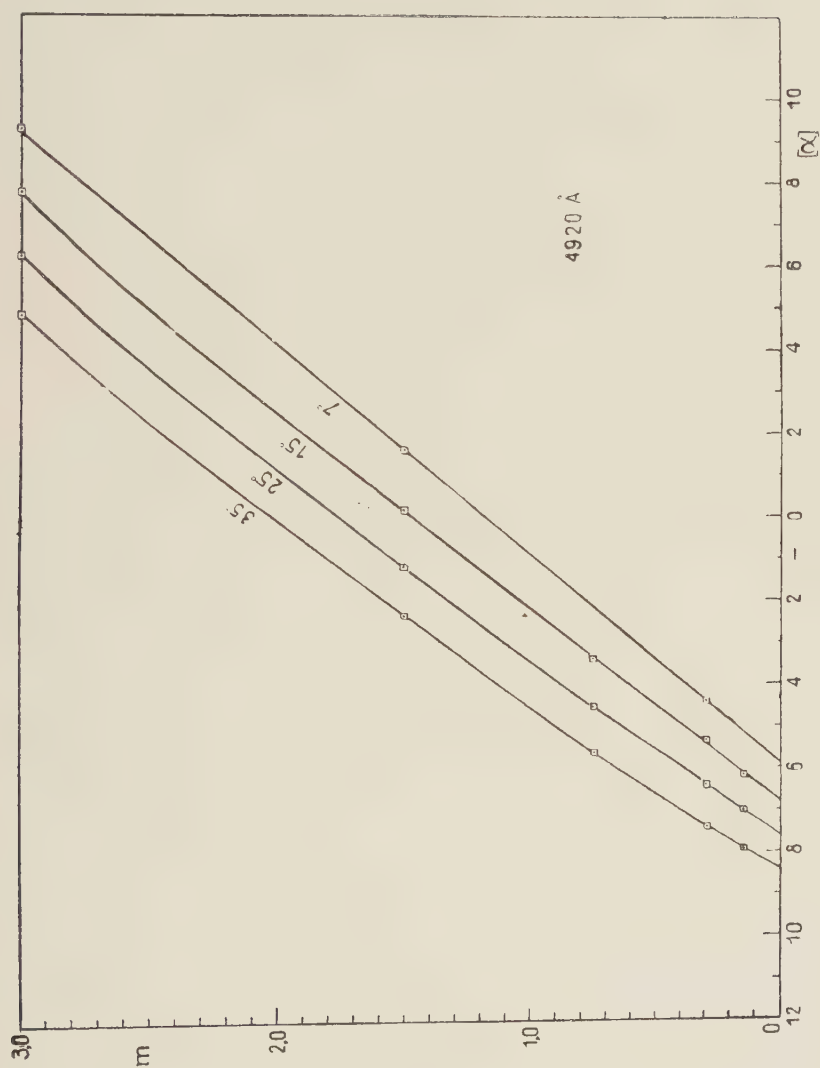


FIG. 21

pour les solutions concentrées et elles semblent également être légèrement courbes pour la série de la plus faible concentration à 45°C. En abaissant la température, la courbe se rapproche plus d'une droite. Ainsi, les résultats à 7°C. peuvent être représentés par des droites, ce qui a été fait sur la figure 16. Il y a une légère courbure résiduelle, mais ceci est à peu près de l'ordre de l'erreur expérimentale.

La fig. 22 montre l'effet de la température sur la rotation à diverses concentrations. A 3,00 m. (solution sursaturée de glutamate monosodique), la relation est pratiquement linéaire.

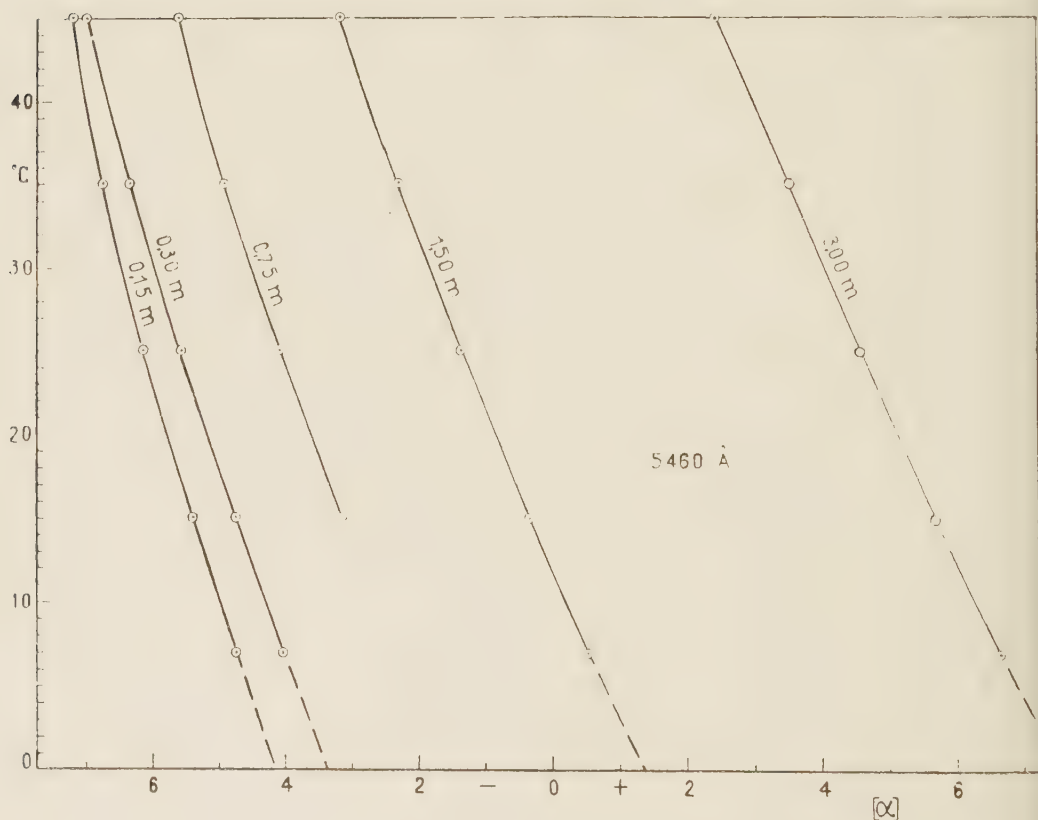


FIG. 22. — Variation du pouvoir rotatoire du glutamate monosodique en fonction de la température.

La variation de (α) avec la concentration peut, à température constante, être représentée par la formule proposée par Biot (57). Ce type d'équations, comme nous le verrons, est vérifié par toutes les séries de concentration et de température, sauf à 45°C., où il y a divergence entre nos courbes et la valeur calculée. L'équation utilisée pour les calculs était :

$$(\alpha) = \frac{k_1 m - k_2}{1 - k_3 m} \quad (1)$$

où k_1 est à peu près égal à la pente de la ligne, k_2 est la rotation spécifique pour une dilution infinie (lorsque m est négligeable), et k_3 introduit un terme correctif par rapport à la relation linéaire. Il est proportionnel à la courbure. Dans nos expériences, il variait de 0,004 à 0,070. C'est donc une correction relativement faible.

Le tableau XXIV donne les résultats de la comparaison des valeurs obtenues par ces expériences avec les valeurs déduites de l'équation (1). Toutes les valeurs notées au-dessous du mot « expérimentales » sont lues sur les courbes tracées sur les graphiques, sauf pour 7°C. et pour la raie 4920 Å. Dans ces deux cas, nous avons préféré utiliser les points expérimentaux eux-mêmes.

Il est maintenant intéressant d'examiner les variations des constantes de l'équation (1) en fonction de la température. k_1 a une variation très complexe en fonction de la température. La courbe a une allure hyperbolique. La variation de la constante k_1 est plus faible pour les petites longueurs d'ondes que pour les grandes.

Les valeurs de k_3 à diverses températures et pour la même longueur d'onde sont approximativement alignées. k_3 étant une faible correction, est forcément soumis à une erreur expérimentale considérable. Aussi, les points sont-ils assez mal disséminés. La valeur de la constante croît avec la température, ce qui signifie essentiellement, comme nous pouvons le voir sur le graphique, qu'à basse température, (α) tend à devenir fonction linéaire de m . Nous devons donc conclure que, quelle que soit

Le pouvoir rotatoire du glutamate de sodium en fonction de la concentration et de la température.

m	$(\alpha) = \frac{k_1 m - k_2}{1 - k_3 m}$		7°C.		$4920 \text{ \AA.}$		$4360 \text{ \AA.}$	
	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.	obs.	calc.
$k_1 =$	3,35		3,94	4,99			6,79	
$k_2 =$	4,74		5,25	5,90			6,83	
$k_3 =$	0,013		0,004	0,010			0,007	
	(α)		(α)		(α)		(α)	
(1)	obs. (2)	calc. (3)	obs. (4)	calc. (5)	obs. (6)	calc. (7)	obs. (8)	calc. (9)
3,00	+ 5,55	+ 5,52	+ 6,64	+ 6,64	+ 9,30	+ 9,35	+ 13,85	+ 13,84
1,50	+ 0,28	+ 0,29	+ 0,53	+ 0,65	+ 1,60	+ 1,60	+ 3,39	+ 3,39
0,30	- 3,73	- 3,74	- 4,03	- 4,08	- 4,41	- 4,42	- 4,79	- 4,80
0,15	- 4,23	- 4,24	- 4,74	- 4,67				
Dil. inf.	- 4,74	- 4,74	- 5,26	- 5,25	- 5,90	- 5,90	- 6,80	- 6,83

TABLEAU XXIV (suite)

123

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
2,00	+ 0,30	+ 0,25	+ 0,56	+ 0,50			+ 3,25	+ 3,20
1,50	— 1,34	— 1,39	— 1,36	— 1,39	— 1,20	— 1,20	— 0,05	— 0,01
1,00	— 3,00	— 2,95	— 3,20	— 3,20			— 3,20	— 3,08
0,50	— 4,50	— 4,45	— 4,92	— 4,91	— 5,58	— 5,57	— 6,10	— 6,04
Dil. inf.	— 5,90	— 5,89	— 6,54	— 6,55	— 7,63	— 7,60	— 8,90	— 8,90

35° C.

$k_1 =$	2,975		3,36		4,18		5,71	
$k_2 =$	6,50		7,20		8,55		10,18	
$k_3 =$	0,060		0,063		0,061		0,052	
3,00	+ 2,96	+ 2,96	+ 3,55	+ 3,54	+ 4,88	+ 4,88	+ 8,25	+ 8,23
2,50	+ 1,10	+ 1,13	+ 1,48	+ 1,42			+ 4,75	+ 4,70
2,00	— 0,56	— 0,62	— 0,46	— 0,55			+ 1,45	+ 1,38
1,50	— 2,18	— 2,23	— 2,28	— 2,38	— 2,35	— 2,50	— 1,75	— 1,75
1,00	— 3,75	— 3,75	— 4,09	— 4,09			— 7,60	— 7,52
0,50	— 5,16	— 5,16	— 5,74	— 5,69	— 6,63	— 6,65	— 7,60	— 7,52
Dil. inf.	— 6,49	— 6,50	— 7,20	— 7,20	— 8,45	— 8,55	— 10,15	— 10,18

15°C.									
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	
k ₁ =	3,19		3,65		4,62		6,23		
k ₂ =	5,26		5,80		6,73		7,67		
k ₃ =	0,034		0,032		0,029		0,027		
3,00	+ 4,80	+ 4,79	+ 5,70	+ 5,69	+ 7,80	+ 7,75	+ 12,00	+ 12,00	
2,50	+ 2,92	+ 2,96	+ 3,52	+ 3,60			+ 8,45	+ 8,49	
2,00	+ 1,22	+ 1,20	+ 1,55	+ 1,60			+ 5,05	+ 5,07	
1,50	— 0,50	— 0,51	— 0,34	— 0,35	+ 0,17	+ 0,21	+ 1,75	+ 1,75	
1,00	— 2,16	— 2,14	— 2,22	— 2,22			— 1,55	— 1,48	
0,50	— 3,74	— 3,73	— 4,06	— 4,03	— 4,48	— 4,48	— 4,65	— 4,61	
Dil. inf.	— 5,31	— 5,26	— 5,85	— 5,80	— 6,80	— 6,73	— 7,60	— 7,67	
25°C.									
k ₁ =	3,06		3,50		4,33		5,93		
k ₂ =	5,89		6,55		7,60		8,90		
k ₃ =	0,044		0,046		0,048		0,036		
3,00	+ 3,82	+ 3,79	+ 4,58	+ 4,58	+ 6,30	+ 6,29	+ 10,05	+ 9,97	
2,50	+ 2,04	+ 1,97	+ 2,50	+ 2,48			+ 6,60	+ 6,51	

45° C.

$k_1 =$	2,92	3,30						5,52
$k_2 =$	7,00	7,90						11,39
$k_3 =$	0,065	0,060						0,070
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
3,00	+ 2,00	+ 2,20	+ 2,45	+ 2,45			+ 6,55	+ 6,30
2,50	+ 0,34	+ 0,35	+ 0,56	+ 0,40			+ 3,15	+ 2,90
2,00	— 1,30	— 1,35	— 1,32	— 1,47			— 0,15	— 0,40
1,50	— 2,98	— 2,95	— 3,19	— 3,25			— 3,35	— 3,45
1,00	— 4,50	— 4,40	— 4,92	— 4,90			— 6,30	— 6,30
0,50	— 5,80	— 5,70	— 6,42	— 6,45			— 8,95	— 8,95
Dil. inf.	— 6,70	— 7,00	— 7,60	— 7,90			— 11,05	— 11,4

Pouvoir rotatoire du glutamate de sodium pour une dilution infinie.

$$(\alpha)_0 = - (k_4 t + k_5) \text{ (eq. (2))}$$

t	5780 Å												
$k_4 =$	0,0623												
$k_5 =$	4,32												
		5460	4920	4360									
		0,0695	0,0925	0,120									
		4,78	5,30	5,95									
°C	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀	(α) ₀
	obs.	k_2	obs.	k_2	obs.	k_2	obs.	k_2	obs.	k_2	obs.	k_2	calc.
													eq (2)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
0			— 4,32			— 4,78			— 5,30				— 5,95
7	— 4,74	— 4,74	— 4,75	— 5,26	— 5,25	— 5,26	— 5,90	— 5,90	— 5,94	— 6,80	— 6,83	— 6,80	— 6,80
15	— 5,31	— 5,26	— 5,25	— 5,85	— 5,80	— 5,82	— 6,80	— 6,73	— 6,68	— 7,60	— 7,67	— 7,60	— 7,75
25	— 5,90	— 5,89	— 5,88	— 6,54	— 6,55	— 6,52	— 7,63	— 7,60	— 7,61	— 8,90	— 8,90	— 8,90	— 8,95
35	— 6,49	— 6,50	— 6,50	— 7,20	— 7,20	— 7,21	— 8,45	— 8,55	— 8,54	— 10,15	— 10,18	— 10,15	— 11,05
45	— 6,70	— 7,00	— 7,12	— 7,60	— 7,90	— 7,90				— 11,05	— 11,4	— 11,4	— 11,35

la cause physique ou chimique qui fait s'écarter d'une relation linéaire la relation entre (α) et m , cette cause est annulée par un abaissement de température.

La constante k_2 (rotation spécifique pour une rotation infinie) est fonction linéaire de la température. Elle est donnée par une équation du type :

$$(\alpha)_0 = k_4 t + k_5 \quad (2)$$

où $(\alpha)_0$ est la rotation pour une dilution infinie. Le tableau XXV donne les valeurs de $(\alpha)_0$ observées sur les graphiques, déduites de l'équation (1), et calculées d'après l'équation (2). Au point de vue physique, k_5 représente la rotation spécifique du glutamate monosodique pour une dilution infinie, au point de congélation de l'eau.

b) *Dispersion du glutamate monosodique.*

L'allure générale de la dispersion de ce sel peut être fournie par l'observation des variations de la rotation pour diverses longueurs d'ondes (fig. 16-20). La figure 23 donne le rapport $(\alpha)_{4360} / (\alpha)_{5460}$ en fonction de la concentration en glutamate monosodique et de la température. Les gros points de ce graphique sont les mêmes que ceux d'après lesquels les figures 16-20 furent construites. Les petits points pleins sont déduits des courbes et des mêmes figures.

D'après le rapport $(\alpha)_{4360} / (\alpha)_{5460}$, cet ion est caractérisé par un rapport de dispersion élevé en solutions concentrées et par un rapport de dispersion d'environ 1,5 seulement à faible concentration. Puisque nous avons un changement de signe dans les rotations, ces courbes se prolongent jusqu'à $+\infty$ et $-\infty$. D'après la tendance générale des courbes pour les séries de concentrations plus élevées, nous pouvons supposer qu'elles se rencontreraient quelque part, pour une concentration supérieure à 3 m. En ce point hypothétique, le glutamate monosodique aurait une dispersion indépendante de la température. Mais ce point ne peut pas être atteint expérimentalement : déjà pour 3 m., la solution a une nette tendance à cristalliser tota-

lement. Nous avons fait plusieurs essais pour trouver les équations de ces courbes afin de découvrir plus sûrement la position de ce point. Malheureusement, ces courbes sont de nature mathématique très complexe, ce qui rend douteuse toute extrapolation.

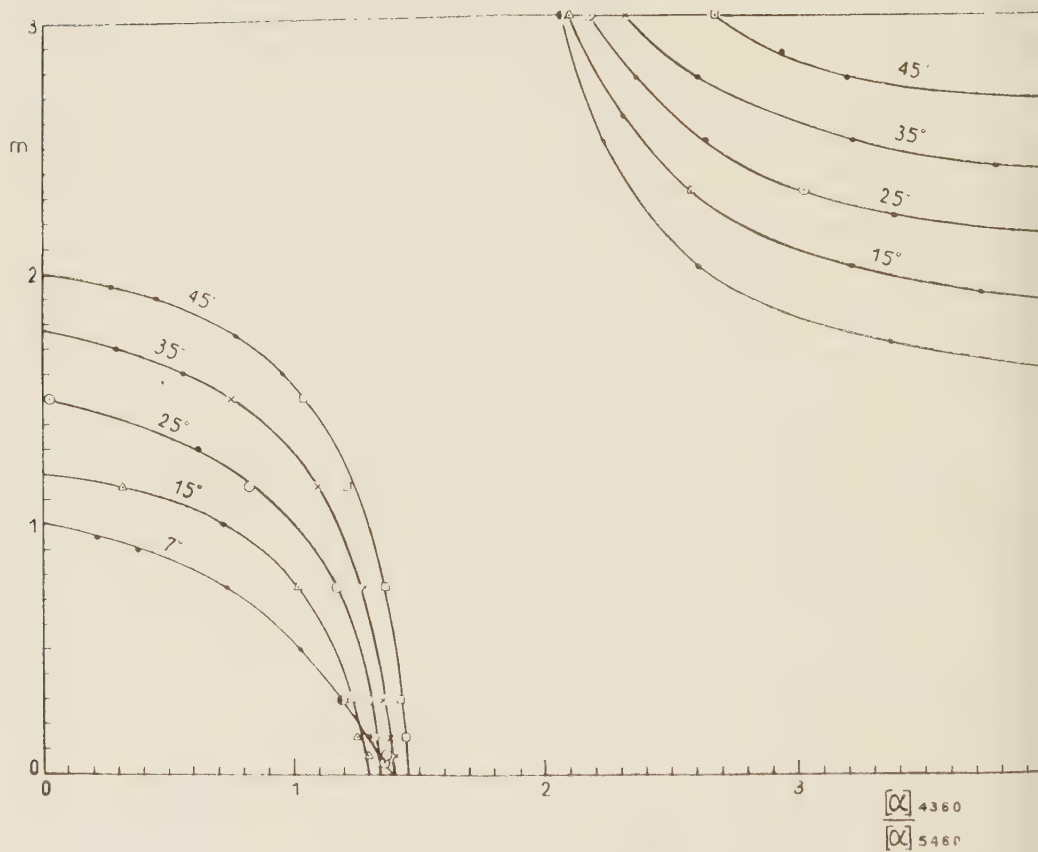


FIG. 23. — Dispersion du glutamate monosodique.

Du point de vue physique, la variation de $1/(\alpha)$ en fonction de λ^2 est plus intéressante. Elle a été représentée sur la fig. 24 pour le glutamate monosodique à 25°C. Les résultats obtenus

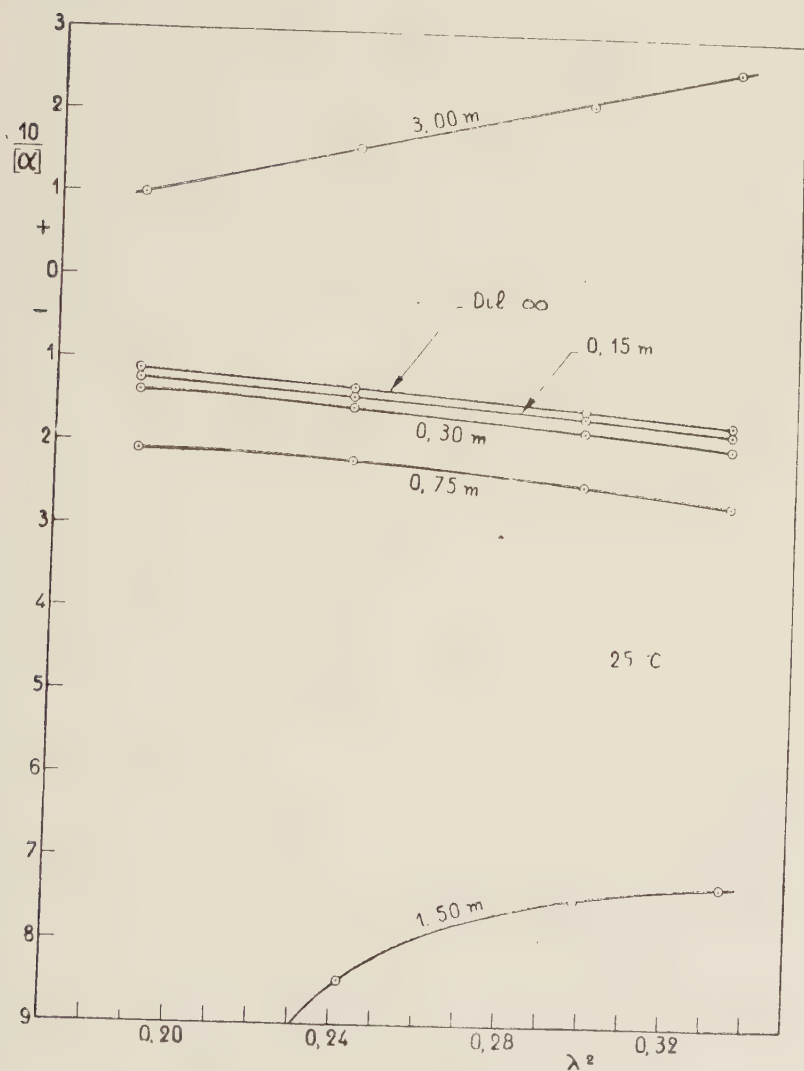


FIG. 24. — Dispersion du glutamate monosodique : $10/(\alpha)$ en fonction de λ^2

avec la raie 4920 Å semblent en meilleur accord que dans les cas précédents. Ceci est peut-être dû à deux raisons : d'abord nous avons pu améliorer en ce point la luminosité de notre monochromateur, ensuite nous avons réalisé beaucoup plus de mesures avec cette raie. Aussi, dans le cas de l'ion $+A=$, avons-nous essentiellement une moyenne de statistique.

Sauf pour les mesures à la concentration 3 m., que nous discuterons ultérieurement, les résultats obtenus ne sont pas des droites. Sur la fig. 24, la courbure est assez faible, surtout pour les solutions diluées ; elle est cependant très observable et supérieure à notre erreur expérimentale. Aussi la dispersion ne peut pas être exprimée par une équation de Drude à un terme, conclusion qui peut être déduite indépendamment, d'après l'aspect général de la dispersion.

Cette dispersion est effectivement anormale et complexe, et celle de l'acide tartrique en est l'exemple classique. Ce type de dispersion ne peut être représenté que par une équation du type :

$$(\alpha) = \frac{k_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{k_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} \quad (3)$$

Puisque nous n'avons que quatre longueurs d'ondes utiles, il est certainement impossible de calculer les constantes particulières incluses dans cette équation.

Le cas de la solution à 3 m. semble se tenir à part. La fig. 24 donne le tableau de $1/(\alpha)$ en fonction de λ^2 à 25°C. La dispersion de la solution à d'autres températures semble être aussi simple et, de ce fait, correctement représentée par l'équation de Drude à un terme. Ceci signifie essentiellement que, pour la région spectrale et la série des températures étudiées, tous les termes de l'équation de Drude sauf un sont négligeables, ou bien les variations sont inférieures à nos erreurs expérimentales.

Sur la fig. 25, nous avons représenté les constantes de Drude en fonction de la température pour cette concentration. La constante rotatoire k varie linéairement avec la température, ce que nous pouvions prévoir d'après l'étude précédente de la

solution à 3 m. La constante λ_0 varie fortement avec la température, probablement surtout pour les températures élevées. A basse température, la courbe tend à devenir horizontale et la constante λ_0 devient de plus en plus indépendante de la température.

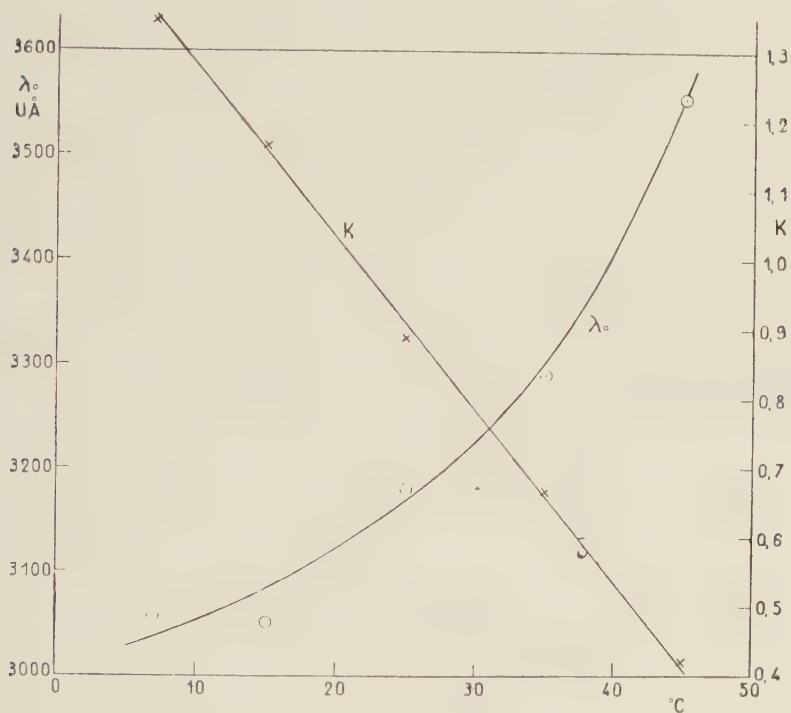


FIG. 25. — Les constantes de Drude : λ_0 et k . La solution est 3 m de glutamate monosodique.

Donc, ce système peut être caractérisé par une extrême variabilité des constantes dispersives et rotatoires de l'équation de Drude. Toutes deux dépendent de la température.

Si nous mesurons comme précédemment la dispersion pour toutes les valeurs de m d'après l'équation de Drude à un terme, nous devons nécessairement conclure aussi que ces deux constantes sont modifiées par une variation de la concentration en glutamate monosodique.

c) *Réfraction moléculaire du glutamate monosodique.*

Pour observer l'effet de la dilution sur la réfraction moléculaire, nous avons effectué les mesures indiquées au tableau XXVI.

TABLEAU XXVI

Réfraction moléculaire du glutamate de sodium.

25°C.

5460 Å.

$M = 169,07$

$n_w = 1,33395$

$d_w = 0,99708$

m	p	d_s	n_s	$\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2}$	$\frac{100}{d_s}$	R. M.
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	
2,2	31,58 ₀	1,1774	1,3952 ₀	20,37 ₀	33,29 ₅	
1,5	22,56 ₅	1,1219	1,3759 ₅	20,45 ₀	33,22 ₀	

Pour une solution à deux composants, la réfraction moléculaire du corps dissous est donnée par l'expression suivante :

$$R. M. = \frac{M}{p} \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \frac{100}{d_s} - \frac{n_w^2 - 1}{n_w^2 + 2} \frac{100 - p}{d_w} \quad (4)$$

où M est le poids moléculaire, p le pourcentage, en poids, de glutamate monosodique, n_s et n_w les indices de réfraction de la solution et de l'eau, d_s et d_w la densité de la solution et de l'eau. Cette équation est essentiellement une relation de Lorentz-Lorenz, combinée pour deux substances.

Comme dans les autres calculs de ce genre, nous devons nécessairement supposer que l'une des variables, le solvant, est

une constante dont la réfraction moléculaire est indépendante de la présence du sel. Mais ceci est une approximation et nous devons appeler réfraction moléculaire apparente la réfraction moléculaire déduite d'une formule de ce type.

Pour l'indice de réfraction de l'eau, nous avons utilisé les récentes déterminations de Jasse (58) pour diverses longueurs d'ondes et températures. Les résultats de nos expériences indiquent une légère variation de la réfraction moléculaire avec la concentration, bien que l'étendue des données soit insuffisante pour évaluer exactement cette variable. La différence entre les deux solutions s'élève à environ 0,23 %, ce qui correspond à une variation de 0,32 % par mol. de glutamate monosodique.

Des variations de cet ordre sont courantes dans les solutions d'électrolytes. Fajans et ses collaborateurs (59,) (60), (61) ainsi que d'autres auteurs ont, non seulement établi ce fait, mais ont aussi avancé des théories sur la nature physique des électrolytes d'après les anomalies observées dans leurs réfractions moléculaires.

d) *Densité et volume moléculaire[^] apparent du glutamate monosodique.*

La dimension des ions est extrêmement intéressante pour tout calcul du pouvoir rotatoire basé sur la théorie physique. Il est curieux que très peu de travaux aient été effectués dans ce domaine ; peut-être est-ce dû principalement à l'absence de méthode directe pour la mesure des dimensions des ions en solution. Nous avons forcément deux variables : l'eau et les ions. La dimension des molécules d'eau et des ions dépend de leur concentration réciproque.

Comme pour la réfraction moléculaire, nous devons supposer que l'une des variables est constante. Il est d'usage de supposer constant le volume des molécules d'eau, égal à celui de l'état pur.

Si V est le volume de la solution, n le nombre de gr.-mol d'eau, v le volume spécifique de l'eau à l'état pur et m la con-

centration moléculaire de la substance en question, le volume moléculaire apparent est donné par l'équation :

$$\varphi = \frac{V - n v}{m} \quad (5)$$

Le calcul de cette fonction peut être fait de la manière suivante :

- (1) Poids de sel dans 1000 cm³.
- (2) Poids de 1000 cm³.
- (3) (2) — (1) = poids d'eau dans 1000 cm³.
- (4) (3)/d_w = volume de l'eau contenue dans 1000 cm³.
- (5) 1000 — (4) = volume apparent du sel.
- (6) (5)/m = volume moléculaire apparent.

Comme nous le voyons, φ dépend de la différence de deux volumes. Il est donc très sensible, dans les solutions diluées, aux erreurs expérimentales.

Après les recherches fondamentales de Traube (62), le volume moléculaire apparent des électrolytes a été le sujet de nombreuses recherches. Elles furent récemment groupées par Gucker (63) qui en a également développé le fondement théorique, (64). Dans le domaine de variation de la concentration, φ semble varier comme la racine carrée de la concentration moléculaire (Loi de Masson) (65).

Cohn et ses collaborateurs (66) appliquèrent ces résultats à l'étude de solutions des amino-acides. Ils trouvèrent que les amino-acides exercent une véritable « électrostriction » sur le solvant (67) et que cet accroissement de la densité du solvant peut être rattaché aux charges contenues dans la molécule d'acide-amino. Le glyco-colle semble suivre la règle de la racine carrée, mais il n'en est pas de même pour les amino-acides à longue chaîne hydrocarbonée. Le volume moléculaire apparent varie alors à peu près linéairement avec la concentration.

Aussi avons-nous pensé qu'il était intéressant d'étudier le volume moléculaire apparent du glutamate monosodique, en fonction de la concentration et de la température. Nous avons utilisé dans cette étude la technique déjà décrite dans la partie

TABLÉAU XXVII

Densité et volume moléculaire apparent
du glutamate de sodium.

Temp. °C.	Densité	V.M.A. cm ³	Temp. °C.	Densité	V.M.A. cm ³
(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
	3,00 <i>m</i> ¹⁾			2,50 <i>m</i> .	
0	1,2431	88,35			
18,96	1,23755	89,45	16,50	1,20330	87,50
24,91	1,23545	89,70	24,86	1,19950	88,20
35,08	1,22965	90,55	34,93	1,19470	88,70
42,88	1,22565	90,90	44,60	1,18990	89,34
	2,20 <i>m</i> .			1,10 <i>m</i> .	
17,55	1,18075	86,55	17,92	1,09345	83,20
24,85	1,17750	87,25	24,84	1,09100	84,00
35,07	1,17275	87,95	35,07	1,08700	84,75
42,70	1,16900	88,35			
	0,75 <i>m</i> .			0,30 <i>m</i> .	
0	1,06805	78,60	0	1,02751	77,15
15,77	1,06475	81,65	16,20	1,02562	80,30
24,90	1,06200	82,70	24,89	1,02353	81,15
35,09	1,05835	83,60	35,07	1,02030	81,60
42,23	1,05535	84,10	42,00	1,01766	81,83
	0,20 <i>m</i> .			0,15 <i>m</i> .	
0	1,01829	77,20	0	1,01342	79,2
			17,15	1,01216	79,4
			34,85	1,00751	79,8
			44,60	1,00388	79,4

1) *m* est la molarité à 20°C.

expérimentale. La densité et par conséquent le volume spécifique de l'eau à diverses températures est empruntée à Chappuis (68), de 0° à 40° C, et à Thiesen (69) pour la température d'environ 45° C.

Les résultats de nos recherches sont donnés par le tableau XXVII. Nous avons préféré utiliser dans ces calculs les points expérimentaux eux-mêmes, plutôt que les courbes. L'interpolation de densité entre deux points éloignés est incertaine.

Pour les solutions diluées, l'erreur expérimentale peut être évaluée d'après le calcul suivant : pour 0,15 m, une erreur de lecture d'environ 0,3 mm³ pour un pycnomètre de 50 cm³ provoque une erreur d'environ 0,1 cm³ sur le volume moléculaire apparent. Pour la même solution, nous avons pu rester dans les limites de cette erreur (par exemple $\pm 0,15$ mm³ pour le pycnomètre de 50 cm³). Mais nous n'avons pas pu atteindre la précision obtenue pour les diverses préparations de l'acide d-glutamique.

Les résultats de ces calculs sont représentés graphiquement sur la fig. 26. D'après cette figure nous avons tracé la fig. 27 où le volume moléculaire apparent est donné en fonction de la concentration (*m*) pour différentes températures. Par comparaison, nous avons tracé une droite par les points expérimentaux à 25° C. (en pointillé).

Pour 3 m, le volume moléculaire apparent varie linéairement avec la température. Il y a donc une concordance intéressante avec la variation de la rotation spécifique en fonction de la température : ces deux fonctions semblent linéaires. Dans les solutions plus diluées la variation devient très différente, de la variation observée pour la rotation spécifique en fonction de la température. Une anomalie très curieuse apparaît à basse température.

Ce phénomène peut être observé au mieux sur la fig 27. Pour environ 0,15 m, le volume moléculaire apparent tend à atteindre la même valeur d'environ 79,8 cm³. Les points expérimentaux ne coïncident pas tout à fait, mais la concordance est suffisante pour conclure qu'en ce point le volume moléculaire apparent du glutamate monosodique est indépendant de la température.

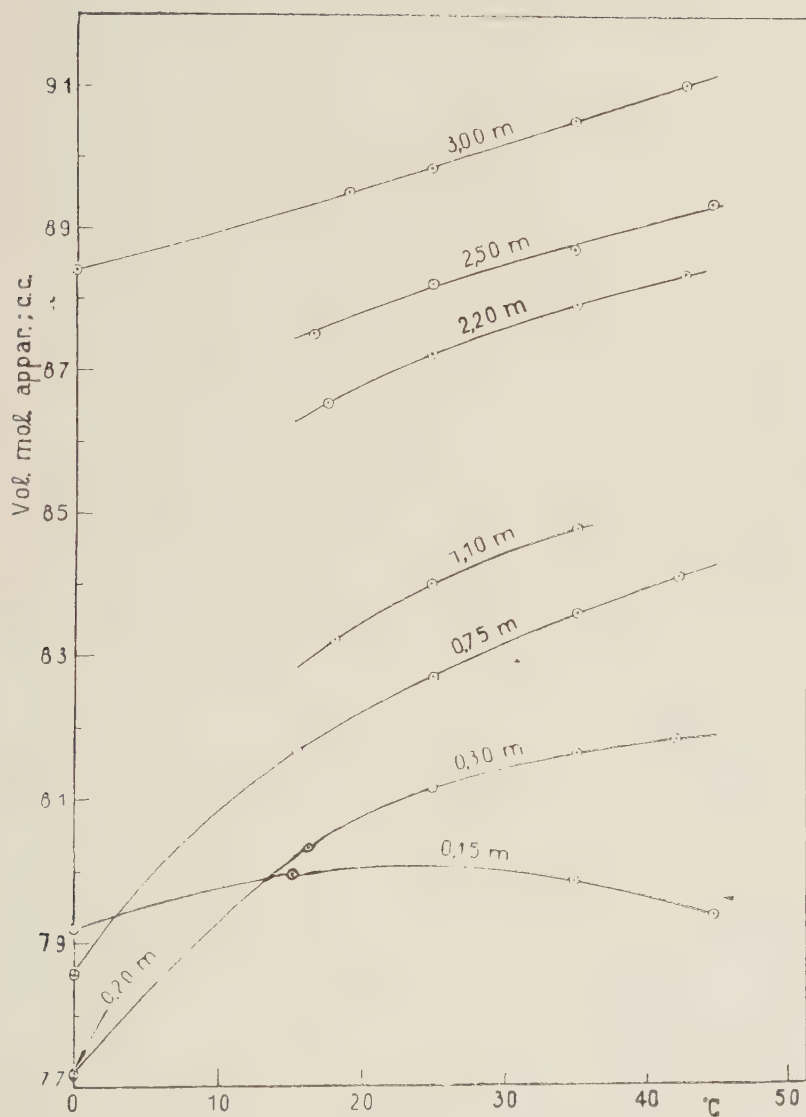


FIG. 26. — Variation du volume moléculaire apparent du glutamate monosodique en fonction de la concentration.

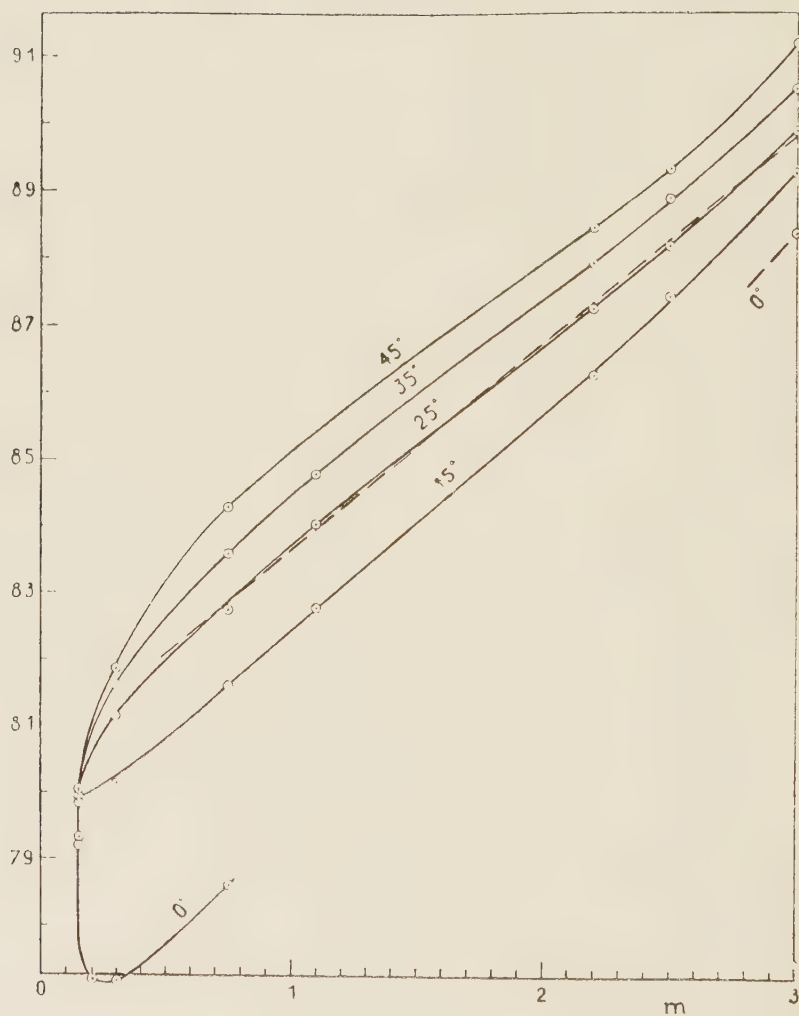


FIG. 27. — Variation du volume moléculaire apparent du glutamate monosodique en fonction de la température.

Au point de vue physique, cela signifie essentiellement que le coefficient de température de « l'électrostriction » et celui des ions eux-mêmes sont égaux au coefficient de température de l'eau pure. A 0° C, il y a une curieuse anomalie qui disparaît aux températures plus élevées : le volume moléculaire apparent passe par un minimum pour environ 0,25 *m* puis croît jusqu'à la valeur moyenne de 79,8 cm³.

Aux concentrations supérieures, la variations de φ est approximativement linéaire par rapport à la concentration. Nous confirmons ainsi les observations de Cohn sur les amino-acides ayant plus d'un atome de carbone entre les groupements —NH₂ et —COOH.

e) *Influence de l'oxyde de deutérium et de l'éthanol sur le pouvoir rotatoire des sels de sodium de l'acide glutamique.*

La grande sensibilité de l'ion +A= à l'égard de la concentration et de la température nous a incité à essayer de modifier la rotation spécifique par addition de certains réactifs, et de comparer cette modification, si elle existe, à l'effet du même réactif sur la rotation de A=. A cette fin, nous avons choisi deux réactifs : l'un d'eux, l'eau lourde, D₂O, diffère de H₂O par ses atomes d'hydrogène, mais ses propriétés chimiques sont, comme on sait, très sensiblement identiques à celles de l'eau ordinaire; l'autre, l'éthanol, exerce une influence beaucoup plus considérable à la fois sur les propriétés chimiques et physiques de la solution.

Eau lourde. — L'eau lourde utilisée dans cette recherche fut celle de la « Norsk Hydro-electrisk Kvoelstofaktieselskab », Oslo, et contenant 99,6 % de D₂O. Puisque nous ne pouvions utiliser qu'une petite quantité de D₂O, nous avons dû faire nos mesures dans un tube de petites dimensions, et en conséquence, l'erreur expérimentale fut plus grande que dans nos expériences précédentes. Pour rendre les expériences rigoureusement comparables, les mesures avec D₂O furent répétées avec H₂O en utilisant la même préparation, la même technique et le même tube polarimétrique. Nous avons utilisé une solution

à 0,50 m. pour les expériences avec le glutamate monosodique et à 0,425 m. pour le glutamate disodique. Le pourcentage de D_2O était 80,6 dans le premier cas, 68,5 dans le second. La rotation fut observée à 18°, 25°, 35°, 45°C. pour les raies 5780, 5460 et 4360 Å.

Dans les limites de l'erreur expérimentale, qui est d'environ 2 %, nous avons trouvé des rotations identiques pour les solutions contenant H_2O et D_2O . Une modification de la rotation est tout à fait probable, mais trop petite pour être décelée. Ces recherches sont cependant brièvement notées d'autre part (70).

Ethanol. — Afin d'éliminer au maximum l'effet de la concentration, ces expériences furent réalisées pour la plus grande dilution possible. Nous avons choisi la solution à 0,05 m., puisque nous avons de nombreuses données d'après nos expériences sur le titrage polarimétrique de l'acide glutamique. La concentration d'éthanol était de 25 mol. pour cent, la même que celle utilisée dans les mesures électrométriques. Les expériences furent réalisées dans un tube de 4 mètres à 23,5°C.

Avec une solution de glutamate monosodique, nous avons obtenu, pour la raie 5780 Å : $(\alpha) = -11,2$; pour la raie 5460 Å : $(\alpha) = -11,7$. Pour le glutamate disodique, (0,1 m NaOH « libre ») les valeurs trouvées furent : 11,0 et 13,2. D'après les mesures déjà indiquées (fig. 6, 18), nous avons, pour l'eau et pour une température sensiblement constante : pour le glutamate monosodique, 5780 Å $(\alpha) = -5,7$ et 5460 Å $(\alpha) = -6,3$; pour le glutamate disodique, d'après la fig. 12, 5780 Å : $(\alpha) = 10,4$ et 5460 Å $(\alpha) = 11,9$.

Il est évident que le sel monosodique est beaucoup plus sensible à l'addition d'éthanol que le sel disodique. Dans le premier cas, la rotation est pratiquement doublée, et dans le second cas, différent à peine de 10 %.

Ces résultats concordent avec ceux que nous savons déjà au sujet de ces ions.

§ 5. — Rotation spécifique d'une solution équimoléculaire de glutamate monosodique et disodique.

Puisque nous connaissons la variation des rotations spécifiques des ions de l'acide glutamique avec la dilution, il est intéressant de rechercher les propriétés de leur mélange. A cause de l'insolubilité de l'ion isoélectrique, les deux seuls ions qui puissent être étudiés au point de vue de la concentration sont les ions $+A=$ et $A=$.

La fig. 28 donne les résultats de la dilution (avec H_2O) d'une solution équimoléculaire de glutamate mono- et disodique. La plus forte concentration que nous ayons pu atteindre fut 2 m. Sur le diagramme, m représente la somme des deux ions : $m_{+A=} + m_{A=} = m$. Comme nous l'avons dit, $m_{+A=} = m_{A=} = m/2$. Les points expérimentaux donnent les résultats d'une seule série d'expériences. Les points correspondant à 0,050 m sont empruntés aux résultats du titrage polarimétrique de l'acide d-glutamique (II^e partie, § 6 a)). Ce point semble aligné avec la droite expérimentale correspondant à la raie 5460 Å, mais, pour la raie jaune, il semble y avoir un coude. Ceci est probablement dû à une erreur expérimentale pour le point 0,25 m. La solution est très peu active, aussi l'erreur expérimentale est-elle assez élevée en solution diluée.

Pour comparer ces résultats avec ceux théoriquement prévisibles, nous devons évidemment connaître la variation de la rotation spécifique des ions $+A=$ et $A=$. Comme les ions $+A=$ existent en solution aqueuse, nous pouvons déduire ces données de la fig. 18 de la section précédente. C'est moins simple pour l'ion $A=$. Cet ion ne peut être isolé qu'en solution alcaline, c'est-à-dire, dans le cas présent, contenant de l'eau et un excès de soude. Dans le § 3, nous sommes arrivés, en considérant l'influence de NaOH sur les solutions peu concentrées de glutamate disodique, à l'équation (17) : $(\alpha) = 12,35 + 1,46 m_{A=}$, qui représente la rotation de l'ion $A=$ pour une concentration infiniment petite de NaOH libre, déduite évidemment des propriétés des solutions concentrées. Comme nous l'avons vu, cette équation

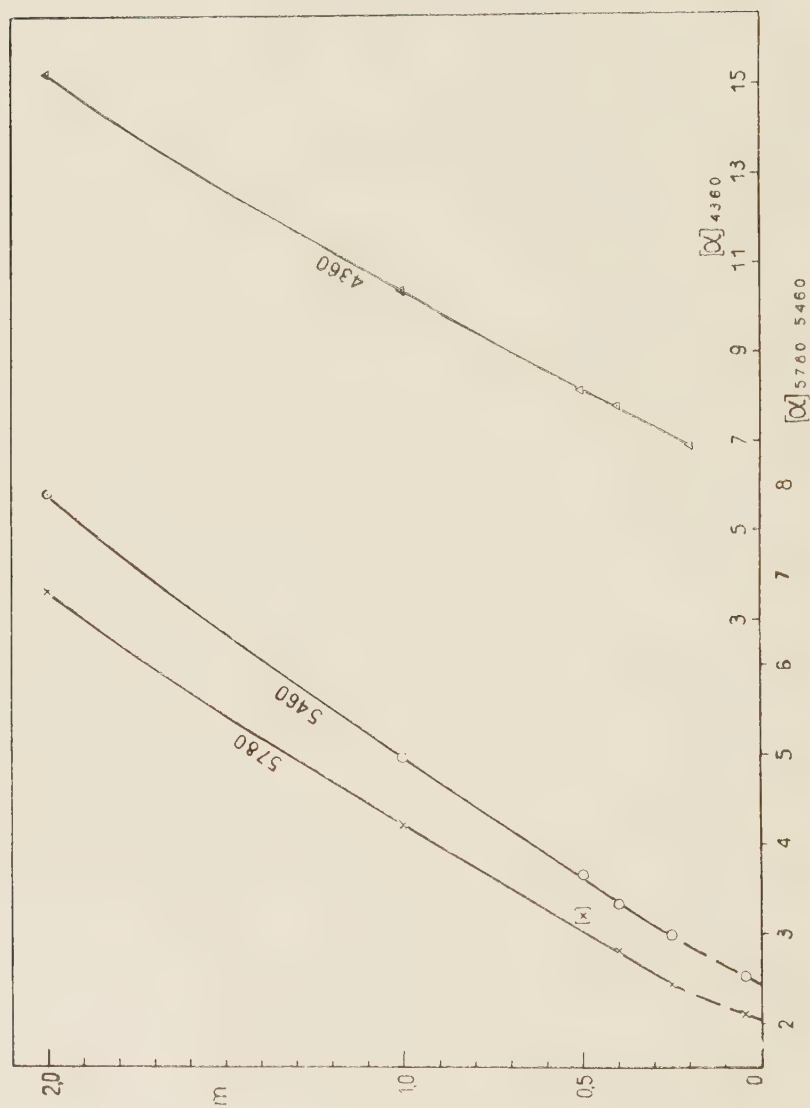


FIG. 28. — Pouvoir rotatoire spécifique d'un mélange équimoléculaire de glutamate monosodique et disodique en fonction de la concentration de l'ensemble (25°C.).

tion n'est pas applicable aux solutions très diluées, ou plus exactement, le système composé de glutamate disodique et de NaOH, considérés tous deux en concentrations suffisamment fortes, est nettement différent du système étudié dans les titrages polarimétriques. L'équation (17) représente donc plus sûrement les propriétés des solutions concentrées de glutamate disodique que celles des solutions diluées. Puisque l'équation (17) est la meilleure généralisation que nous possédions présentement, nous l'utilisons dans les calculs suivants.

La rotation spécifique d'une solution contenant deux substances optiquement actives est donnée par l'équation :

$$(\alpha)_m = \frac{m_{+A=} (\alpha)_{+A=} + m_{A=} (\alpha)_{A=}}{m_{+A=} + m_{A=}} \quad (1)$$

Puisque, dans le cas présent, $m_{+A=} = m_{A=}$, cette équation se réduit à :

$$(\alpha)_m = 0,5 [(\alpha)_{+A=} + (\alpha)_{A=}] \quad (2)$$

Le tableau XXVIII donne les valeurs expérimentales et les résultats des calculs d'après l'équation (2). La colonne (2) donne les rotations spécifiques observées pour le mélange. Elles ont été lues sur la fig. 28. La colonne (3) donne les rotations pour l'ion $+A=$ seul, lues sur la fig. 18. La colonne (4) contient les résultats des calculs de la rotation de l'ion $A=$ seul, d'après l'équation (17). Les valeurs de (α) calculées dans la colonne (5) ont été déduites de l'équation (2), en posant que les « effets des concentrations » des ions sont sans influence réciproque : ainsi, pour la ligne 2 m., nous avons pris les valeurs de $(\alpha)_{+A=}$ et de $(\alpha)_{A=}$ correspondant à 1 m. La colonne suivante donne les différences entre les valeurs observées et calculées. La colonne (7) donne les résultats des calculs en supposant que la présence du second ion produit le même « effet de concentration » que pour l'ion seul. Aussi, les valeurs de $(\alpha)_{+A=}$ et de $(\alpha)_{A=}$ furent-elles prises sur la même ligne que la valeur de $(\alpha)_m$.

Les résultats de ces calculs sont tout à fait curieux. On voit que, pour une forte concentration, l'effet est indépendant de la

nature de l'ion ; par exemple, il est indifférent que l'ion $+A=$ voisine avec les ions $+A=$ ou $A=$. La même chose est nécessairement vraie pour l'ion $A=$. En abaissant la concentration, nous atteignons probablement une zone intermédiaire pour laquelle aucune de ces formules ne peut donner d'interprétation correcte. En diluant encore la solution, les effets de concentration tendent à devenir additifs : $(\alpha)_I$ rend mieux compte des faits expérimentaux que $(\alpha)_{II}$. Finalement, comme nous le savons, pour 0,050 m., les rotations sont strictement additives.

TABLEAU XXVIII

Rotation spécifique d'un mélange équimoléculaire de glutamate monosodique et de glutamate disodique.

$$m_{+A=} = m_{A=} .$$

$$m_{+A=} + m_{A=} = m .$$

$$5460 \text{ \AA.}$$

$$25^{\circ}\text{C.}$$

m	$(\alpha)_m$ obs.	$(\alpha)_{+A=}$ d'après la fig. 18	$(\alpha)_{A=}$ d'après l'équ. (17) § 3, 3 ^e partie	$(\alpha)_I$ calc.	Δ	$(\alpha)_{II}$ calc.	Δ	$\frac{(\alpha)_{4360}}{(\alpha)_{5460}}$
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
2,00	7,92	+ 0,56	+ 15,27	5,31	2,61	7,91	0,01	1,93
1,00	4,96	— 3,19	+ 13,81	4,07	0,89	5,31	0,35	2,10
0,50	3,62	— 4,93	+ 13,08	3,48	0,14	4,07	0,45	2,26
0,25	3,00	— 5,74	+ 12,71	3,19	0,19	3,48	0,48	2,37
0,125		— 6,15	+ 12,53					

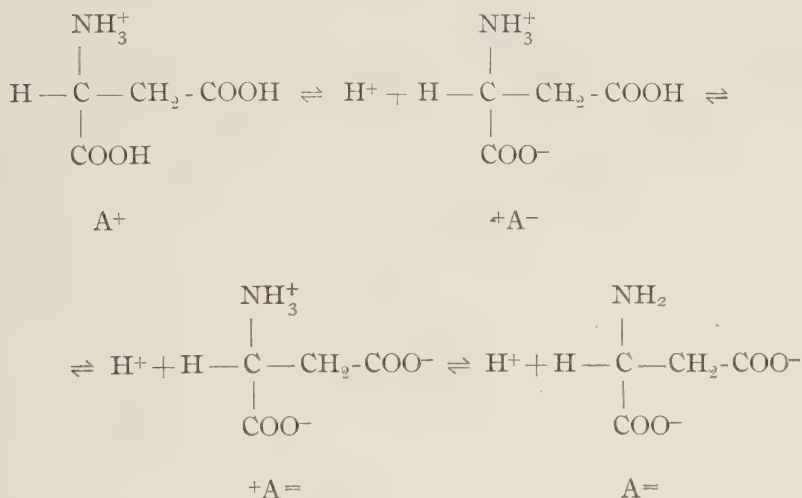
Dans la colonne (9), nous rapport de dispersion trouvé dans nos expériences : c'est une variable. Son interprétation physique est évidemment tout à fait impossible, puisque l'ion $+A=$, comme nous le savons, a une dispersion complexe : Il nous faudrait dans ce cas une région spectrale étendue pour évaluer convenablement les constantes de dispersion.

QUATRIÈME PARTIE

Pouvoir rotatoire des ions de l'acide l-aspartique en fonction de la concentration

Nous allons décrire quelques expériences préliminaires que nous avons effectuées sur les ions de l'acide aspartique. Ces expériences ont été faites alors que nous n'avions pas encore à notre disposition le polarimètre adapté à ces mesures spéciales. Un bref exposé de ce travail a déjà été publié (11).

Comme l'acide d-glutamique, l'acide l-aspartique peut exister en solution sous forme des ions suivants :



Dans les recherches que nous décrirons, nous avons étudié le pouvoir rotatoire des ions A^+ , ${}^+\text{A} =$ et $\text{A} =$.

Nos expériences ont porté sur deux échantillons de l'acide l-aspartique ; le premier était un produit déjà ancien de Kahlbaum ; le deuxième était l'acide l-aspartique d'Eastman. Tous deux avaient un pouvoir rotatoire presque identique (à 1,5 % près).

§ 1. — L'ion $\text{NH}_3^+ \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{COOH})_2$

La fig. 29 montre les résultats de notre expérience sur ce corps. De façon à être bien certains que nous avons complètement transformé l'acide aspartique en cet ion, nous avons effectué toutes les mesures de dilution dans une solution à 0,5 m. de HCl, c'est-à-dire qu'en plus de la quantité de HCl nécessaire à la relation stœchiométrique $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}, \text{HCl}$, nous avons conservé un excès d'HCl équivalent à 0,5 molécules d'HCl par litre. Il ne faut pas oublier que, au point de vue théorique, cet excès d'acide exerce une influence sur le pouvoir rotatoire, puisque nous avons modifié le milieu. Il est curieux de constater, cependant, que cet effet, s'il existe, n'est pas important. Nous avons fait varier la concentration d'HCl de 0,25 m. à 1,0 m., mais nous n'avons pas constaté de variation aux erreurs expérimentales près.

Cet acide comporte, de même, un acide d-glutamique que nous avons déjà étudié.

Les points expérimentaux dans la fig. 29 sont basés sur plusieurs déterminations indépendantes. Dans les concentrations les plus élevées, où les déterminations sont plus précises, les points expérimentaux représentent la moyenne arithmétique de six mesures, et dans les concentrations plus diluées, les déterminations sont au nombre de onze. Pour donner une idée de l'erreur expérimentale, nous avons indiqué sur le graphique des rectangles proportionnels à l'erreur probable.

Dans la fig. 29 on peut remarquer que la relation entre (α) et $\sqrt{m}$ est une relation linéaire. Il existe très probablement des équations que l'on pourrait adopter avec une égale précision, mais il semble bien après plusieurs essais, que la racine carrée soit la plus simple. Il est facile d'observer que les variations

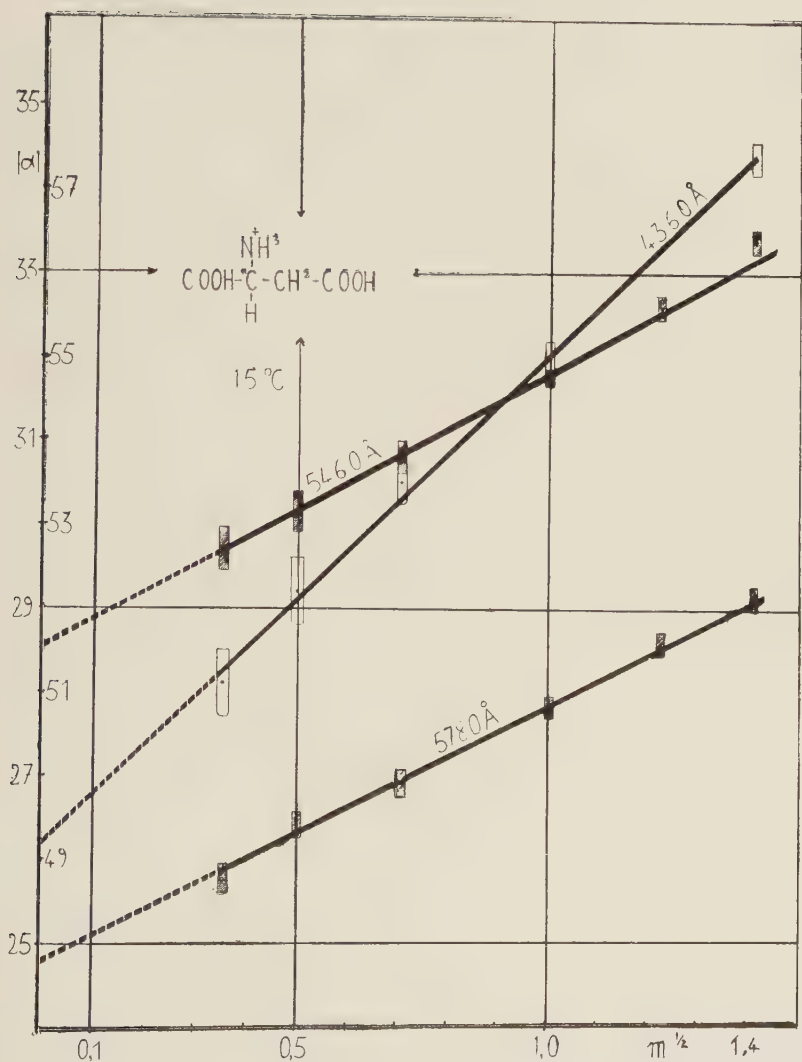


FIG. 29. — Variation du pouvoir rotatoire du chlorhydrate d'acide l-aspartique, en fonction de la racine carrée de la concentration, le solvant étant une solution à 0,5 m. de HCl.

du pouvoir rotatoire pour les trois radiations du mercure peuvent être exprimées comme suit :

$$\begin{aligned} 5780 \text{ Å} : (\alpha) &= 24,8 + 3,0 \sqrt{m} \\ 5460 \text{ Å} : (\alpha) &= 28,6 + 3,2 \sqrt{m} \quad \text{à } 15^\circ \\ 4360 \text{ Å} : (\alpha) &= 49,2 + 5,8 \sqrt{m} \end{aligned} \quad (I)$$

soit m la concentration en mol. /lit. Les chiffres 24,8, 28,6 et 49,2 correspondent évidemment à l'origine de ces droites. Du point de vue physique, ces valeurs correspondent au pouvoir rotatoire à dilution infinie.

§ 2. — L'ion $\text{NH}_3^+ - \text{CH} - \text{CH}_2^-(\text{COO})_2$

L'effet de la concentration est très considérable pour ce corps. En fait, les renseignements fournis par des travaux précédents ont éveillé notre intérêt à son sujet. Parmi les chercheurs qui ont étudié l'effet d'un acide ou d'une base sur le pouvoir rotatoire de l'acide aspartique, Clough (72) a fait ses mesures en utilisant des concentrations différentes. Il a aussi opéré à plusieurs températures. Par interpolation et extrapolation nous pouvons réduire ces valeurs à 15° pour les comparer avec les nôtres. Pour la raie verte et avec l'aspartate de sodium (concentration 1,69 m.), Clough a trouvé la valeur = + 3,9. Nous avons trouvé (fig. 30) + 3,5. De même pour la concentration 0,915 m. les valeurs sont —4,6 et —4,8 ; et pour la concentration 0,195 m. les rotations sont —17,8 et —16,9. Si l'on considère l'incertitude de la méthode employée pour calculer la valeur à 15° , la différence n'est pas grande. La coïncidence est meilleure pour les solutions dans le HCl ; à 0,6 m., Clough a trouvé + 31,1. La fig. 30 nous donne la valeur 31,05.

Pour en revenir à nos données expérimentales (fig. 30), nous pouvons poursuivre la méthode que nous avons déjà employée lorsqu'il s'agissait de l'acide aspartique en solution dans HCl.

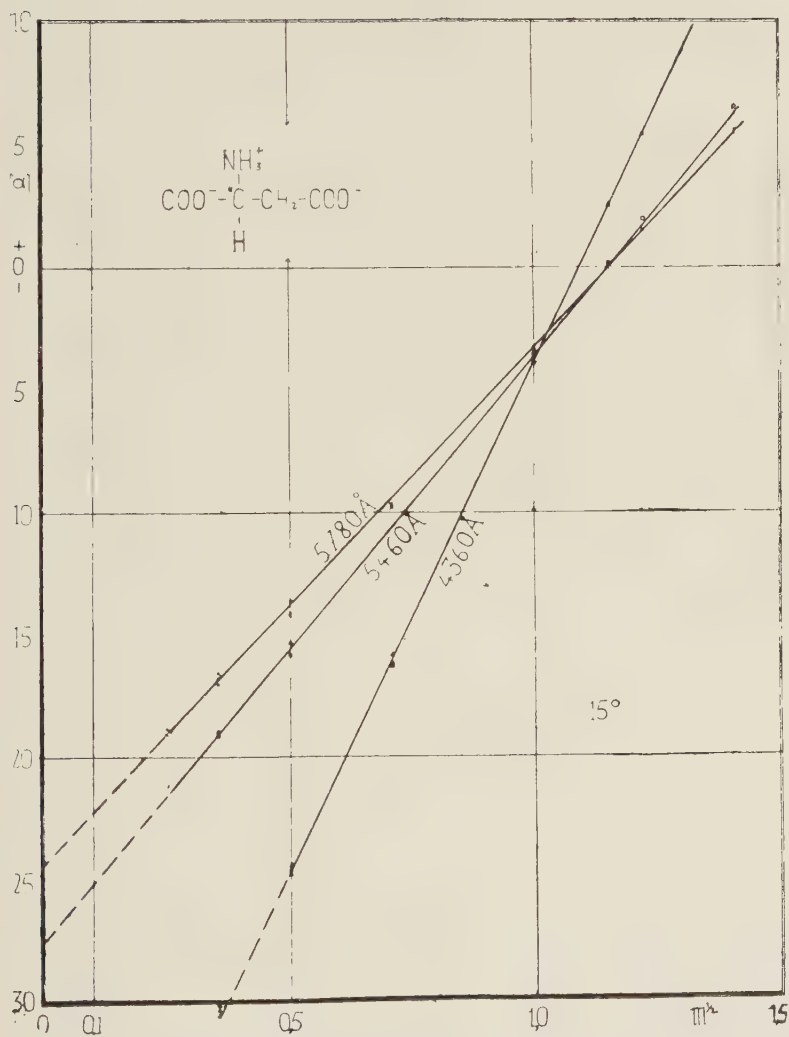


FIG. 30. — Variation du pouvoir rotatoire du 1-aspartate monosodique en fonction de la racine carrée de la concentration.

Le rapport de la concentration et de la rotation spécifique est contenu dans les équations suivantes :

$$\begin{aligned} 5780 \text{ \AA} : (\alpha) &= 21,0 \sqrt{m} - 24,3 \\ 5460 \text{ \AA} : (\alpha) &= 23,9 \sqrt{m} - 27,5 \quad \text{à } 15^{\circ}\text{C.} \quad (2) \\ 4360 \text{ \AA} : (\alpha) &= 40,6 \sqrt{m} - 44,7 \end{aligned}$$

Les valeurs $-24,3$, $-27,5$ et $-44,7$ sont les rotations spécifiques à dilution infinie pour les longueurs d'ondes respectives. La dispersion de cet ion est anormale, comme dans le cas de l'acide d-glutamique.

Il y a intérêt à rechercher si les relations linéaires observées pour l'aspartate de sodium s'appliquent également à d'autres sels de cet acide. La fig. 31 montre les résultats de pareilles déterminations sur l'aspartate de potassium. On observe que ce sel suit également la relation linéaire. Les valeurs à dilution infinie ne diffèrent pas, à l'erreur expérimentale près.

L'inclinaison des droites varie et augmente avec l'accroissement du diamètre de l'ion inorganique. Il est intéressant de noter que cet accroissement est de beaucoup inférieur à l'accroissement auquel nous pourrions nous attendre en considérant les dimensions connues des ions Na et K.

L'équation pour l'aspartate de potassium est la suivante :

$$(\alpha) = 25,0 \sqrt{m} - 27,1$$

Le rapport des inclinaisons est le suivant :

$$\frac{\text{aspartate de potassium}}{\text{aspartate de sodium}} = \frac{25,0}{23,9} = 1,045$$

Le rapport des diamètres ioniques du potassium et du sodium varie de 1,285 à 1,47, selon la méthode employée. Du point de vue de la physique, il n'est pas nécessaire que ces rapports soient égaux, la légère différence qui existe entre les aspartates de potassium et de sodium indique l'absence d'éléments qui pourraient constituer une source de confusion et qui, dans le cas des tartrates (73) affectent sérieusement non seulement la pente, mais aussi le degré de la relation entre (α) et m .

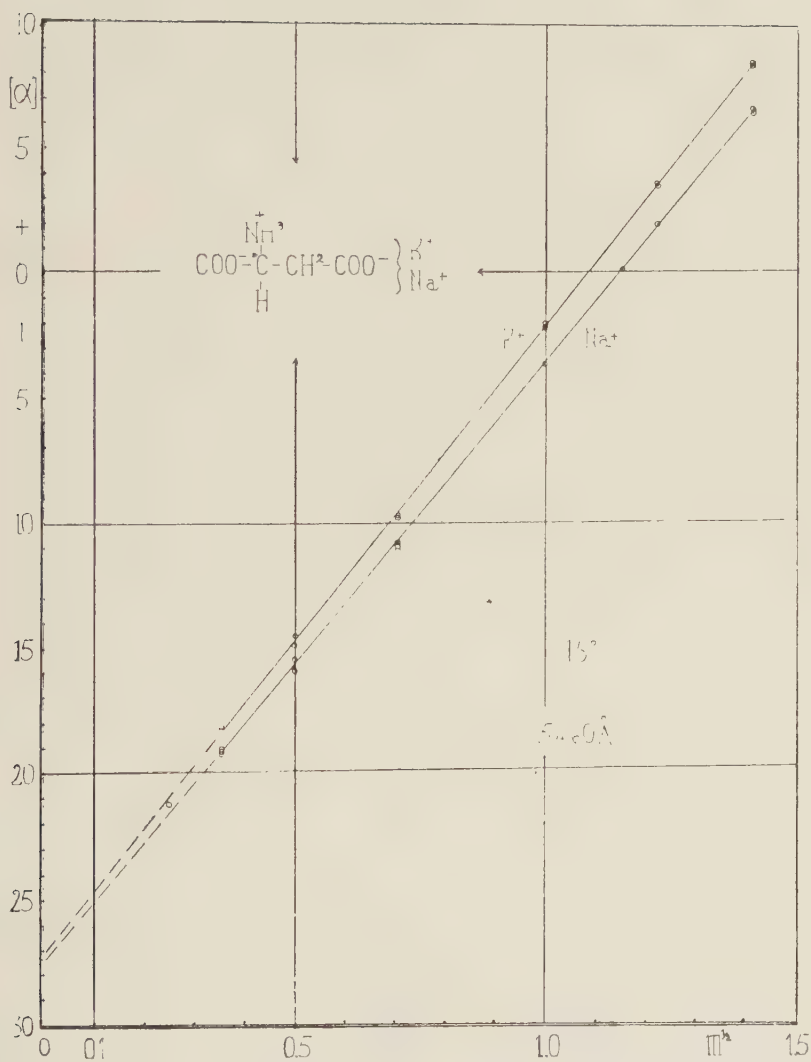


FIG. 31. — Variation du pouvoir rotatoire du 1-aspartate monosodique et monopotassique en fonction de la racine carrée de la concentration.

Pour aller plus loin, nous avons examiné l'influence de la température sur le pouvoir rotatoire de ce sel de l'acide aspartique. Les résultats de ces mesures sont indiqués dans la fig. 32. Nous ne pouvons douter que la relation entre (α) et la température soit linéaire, bien entendu dans la limite de nos mesures. Ce fait peut s'exprimer pour la raie 5460 Å par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} 2,00 \text{ m.} : (\alpha) + 0,23 \text{ } t &= + 9,5 \\ 1,00 \text{ m.} : (\alpha) + 0,22 \text{ } t &= - 0,4 \\ 0,50 \text{ m.} : (\alpha) + 0,18 \text{ } t &= - 8,3 \\ 0,25 \text{ m.} : (\alpha) + 0,16 \text{ } t &= - 13,2 \end{aligned} \quad (2)$$

où t est la température en degrés centigrades et m la concentration définie antérieurement. Si le coefficient de température était indépendant de la concentration, ces droites devraient être parallèles. Comme on peut s'en rendre compte par la variation du coefficient de t , elles ne le sont pas. Pour éclaircir ce point, nous avons refait la fig. 33 en fonction de la concentration. Sur le même graphique nous avons rapporté le pouvoir rotatoire à zéro degré extrapolé de la fig. 32. La fig. 33 montre que les droites ont tendance à concourir pour les solutions plus étendues. Si le coefficient de température ne dépend pas de la concentration, ces lignes doivent être parallèles.

Deux facteurs se distinguent dans l'effet de la température : l'un affecte le pouvoir rotatoire à dilution infinie, c'est-à-dire change le point d'origine de l'isotherme de la fig. 33, et l'autre repose sur la distorsion produite par la proximité plus grande des ions. Il est facile d'exprimer mathématiquement le pouvoir rotatoire de l'aspartate de Na en fonction de la concentration et de la température. La relation suivante est correcte dans les limites de l'erreur expérimentale (pour la longueur d'onde 5460 Å) :

$$(\alpha) = (25,4 - 0,095 \text{ } t) \sqrt{m} - (26,0 + 0,11 \text{ } t) \quad (4)$$

A zéro degré centigrade la relation se réduit à :

$$(\alpha) = 25,4 \sqrt{m} - 26,0$$

et à dilution infinie :

$$(\alpha) = - 26,0.$$

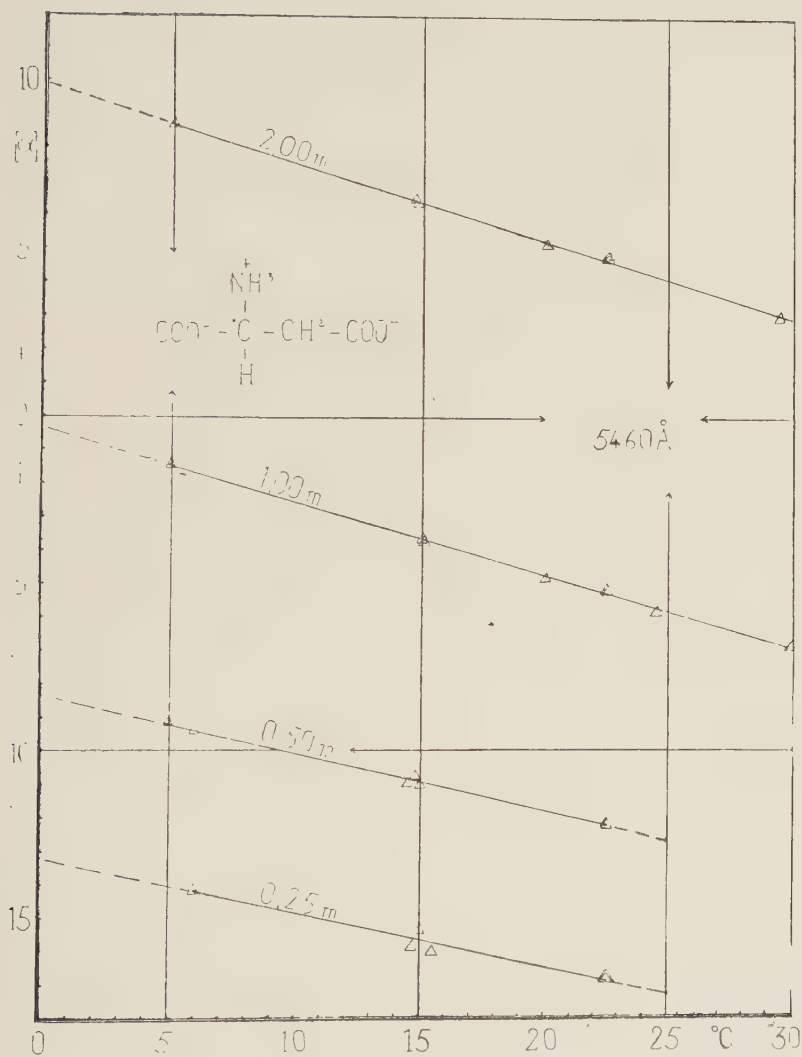


FIG. 32. — Variation du pouvoir rotatoire du 1-aspartate monosodique en fonction de la température.

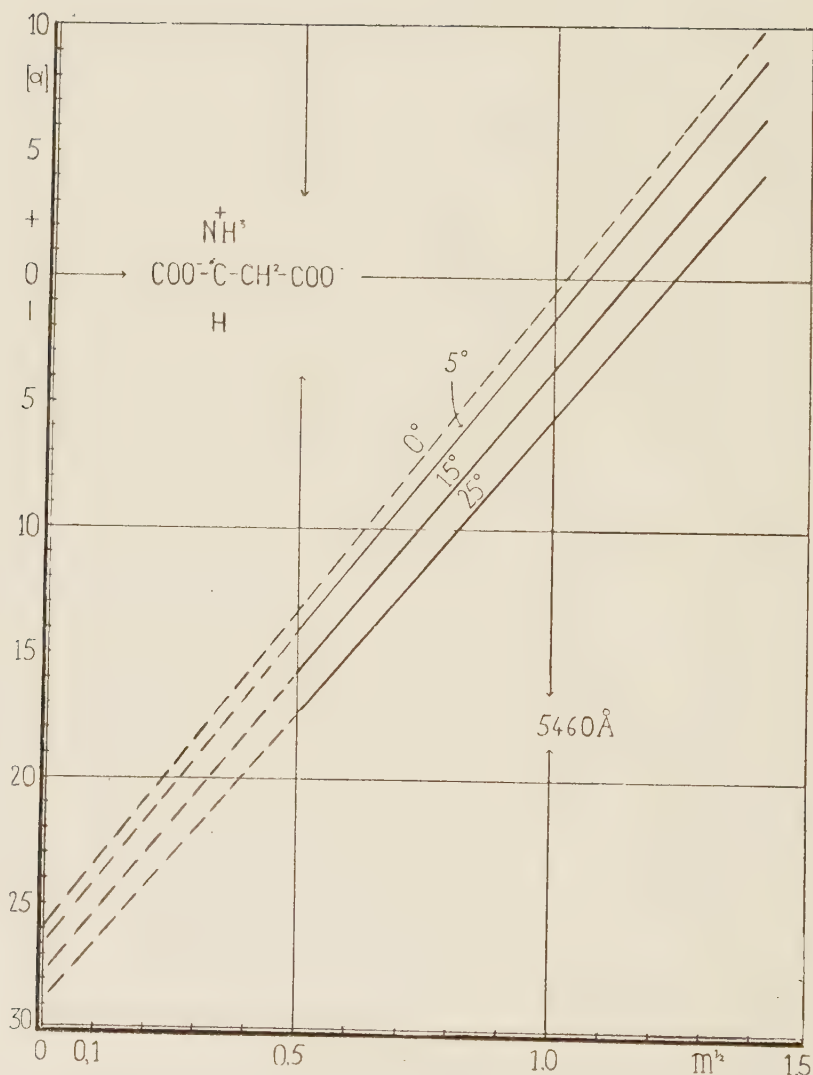


FIG. 33. — Variation du pouvoir rotatoire du 1-aspartate monosodique en fonction de la racine carrée de la concentration, pour diverses températures. La droite en pointillé correspondant à 0° est obtenue à partir des valeurs extrapolées de la fig. 32.

§ 3. — L'ion $\text{NH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{COO}^-)_2$

Sur la fig. 34 nous avons reproduit les résultats de deux expériences concernant l'effet de la dilution sur l'aspartate diso-

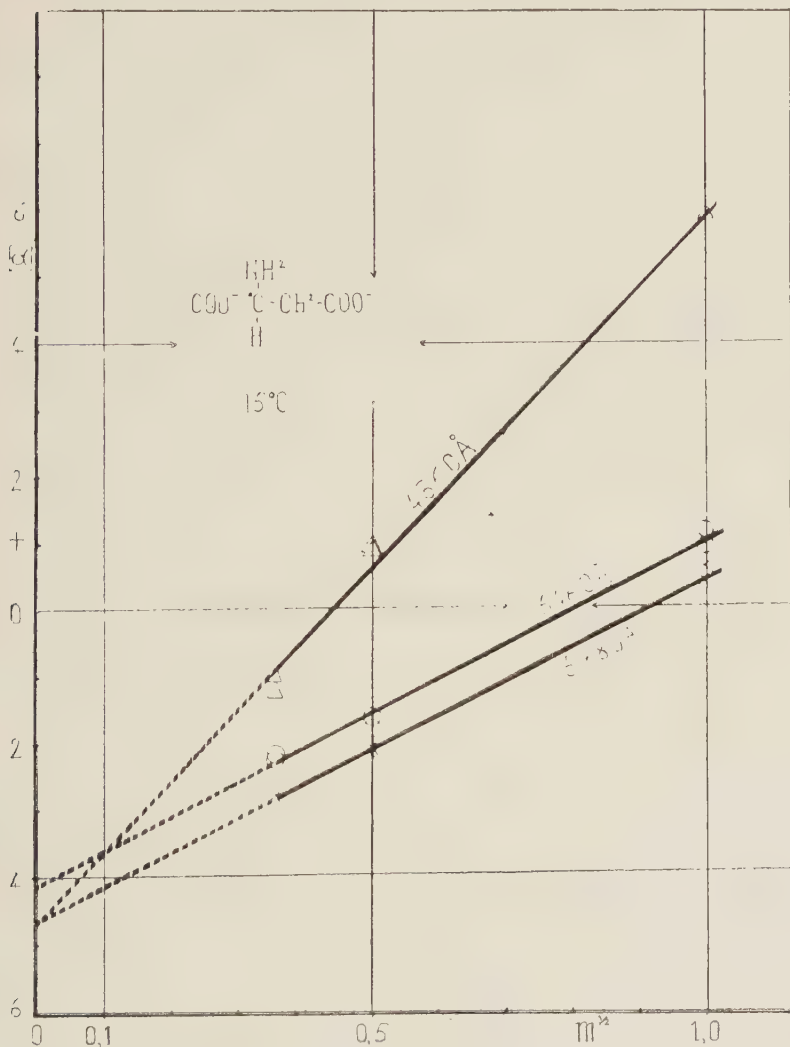


FIG. 34. — Variation du pouvoir rotatoire du 1-aspartate disodique en fonction de la racine carrée de la concentration, le solvant étant une solution à 0,5 m. de NaOH.

dique en solution dans un solvant 0,5 m. NaOH. Cet ion est très peu actif, par conséquent l'erreur expérimentale est assez élevée. La variation du pouvoir rotatoire peut s'exprimer par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} 5780 \text{ \AA} : (\alpha) &= 5,1 \quad \sqrt{m} = 4,6 \\ 5460 \text{ \AA} : (\alpha) &= 5,15 \quad \sqrt{m} = 4,1 \quad \text{à } 15^{\circ}\text{C.} \quad (5) \\ 4360 \text{ \AA} : (\alpha) &= 10,5 \quad \sqrt{m} = 4,6 \end{aligned}$$

Dans les solutions très étendues, il existe peut-être une région de dispersion anormale. D'autres vérifications seraient nécessaires sur ce point.

Il n'est pas douteux que l'asymétrie de charge (une ou trois, si l'on admet l'ionisation proposée par Bjerrum) produise un ion de l'acide aspartique doué à dilution infinie d'un pouvoir rotatoire considérable. Un nombre pair de charge et une symétrie probable dans leur distribution nous donne un ion doué d'un pouvoir rotatoire faible. Ce type d'ion, représenté par l'aspartate disodique, est celui qui existe au point isoélectrique (72). L'inclinaison des droites reliant les fonctions (α) et $\sqrt{m}$ est directement proportionnelle au nombre des charges. Ainsi (pour 5460 Å), dans une solution acide (une charge), l'inclinaison est 3,2 ; pour le sel disodique (deux charges), 5,1 (presque deux fois plus). Pour trois charges, l'augmentation est plus importante ; la constante devient égale à 23,9

La rotation des ions de l'acide glutamique à dilution infinie semble obéir à des relations très simples ; l'ion A^+ est pratiquement l'antipode optique de ion $+A=$. Vraisemblablement pour la raie 5460 Å nous avons, dans le cas de la solution acide $(\alpha) = 28,6$; dans le cas de $+A=$, pour la même température, $-27,5$.

Il est possible que la même régularité existe aussi entre les ions $+A^-$ et $A=$; à 14°C. , Clough (70), pour une concentration d'à peu près 1 %, a trouvé $+7,1$ (5460 Å). Nous trouvons pour l'ion bivalent $-4,1$; à ce point de vue, ces valeurs concordent mal, mais la constance dans le signe persiste.

Nous reviendrons sur cette étude dans les pages suivantes.

QUELQUES CONCLUSIONS

Les expériences déjà décrites ont été en grande partie entreprises pour contribuer et accroître notre connaissance du pouvoir rotatoire des ions. A ce point de vue, les acides l-aspartique et d-glutamique sont d'excellents sujets de recherches, car ils donnent quatre ions différents : $+A^-$, $+A$, $+A^=$ et $A^=$.

A ce sujet, il est peut-être intéressant de récapituler les résultats expérimentaux et de comparer les propriétés des deux acides. Dans le tableau XXIX, nous avons rassemblé les résultats obtenus pour l'acide d-glutamique, et dans le tableau XXX les résultats préliminaires pour l'acide l-aspartique. La colonne (4) de ces deux tableaux donne les expressions numériques des pentes. Les valeurs données correspondent aux sels de sodium, et, pour les solutions acides, au chlorhydrate. Les pentes varient légèrement avec l'ion inactif utilisé.

La même règle semble vraie à la fois pour les acides glutamique et aspartique : la pente des droites donnant (α) en fonction de m ou de $\sqrt{m}$ est directement proportionnelle au nombre des charges. En d'autres termes, la tendance à s'écarter de la solution idéale croît avec le nombre des charges élémentaires de la molécule. L'ion isoélectrique de l'acide glutamique semble faire exception à cette règle. Mais les relations quantitatives sur l'interdépendance de (α) , correspondant à cet ion, et de m repose sur une documentation expérimentale assez limitée, due à la très faible solubilité de cet ion. La concentration de cet ion fut aussi calculée indirectement.

TABLEAU XXIX

Pouvoir rotatoire des ions de l'acide d-glutamique.

25°C.

5460 Å.

Ion	$\frac{(\alpha)^0}{\text{à dilution infinie}} \quad (M)$		Pente (α) = f(m)	$\frac{(\alpha)^0_{4360}}{(\alpha)^0_{5460}}$	λ_0^2 équation de Drude
	(1)	(2)			
A ⁺	+37,55	+55,6	pratiquement indépendant	1,766	0,0485
+A ⁻	+12,5 ¹⁾	+18,4 ¹⁾	?	1,911	0,071
+A ⁼	— 6,55	— 9,55	3,50 ²⁾	1,358	deux cons- tantes. Pour 3 m. : 0,101
A ⁼	+12,35	+17,90	1,46	1,822	0,0585

1) Pour 0,023 m.

2) En solutions diluées.

TABLEAU XXX

Pouvoir rotatoire des ions de l'acide l-aspartique.

15°C.

5460 Å.

Ion	$\frac{(\alpha)^0}{\text{à dilution infinie}} \quad (M)$		Pente (α) = f($\sqrt{m}$)	$\frac{(\alpha)^0_{4360}}{(\alpha)^0_{5430}}$
	(1)	(2)		
A ⁺	+28,6	+38,3	3,2	1,625
+A ⁼	—27,3	—36,0	23,9	1,720
A ⁼	— 4,1	— 5,4	5,1	1,12

La dépendance entre l'effet de concentration et le nombre des charges concorde avec ce que nous savons de l'effet des ions sur le solvant. Le champ électrique du solvant, dont dépend la variation de la rotation optique en fonction de la concentration, est essentiellement dû à un écart par rapport à la distribution au hasard des molécules du solvant, écart provoqué par les ions dissous. En d'autres termes, cela dépend de la polarité du solvant (74), (75).

Il est donc raisonnable de conclure qu'en faisant varier la charge de l'ion de $+A$ à $+A=$, on accroît cette variation du champ du solvant, pour une variation donnée de la concentration.

Le volume moléculaire apparent des ions est une autre manifestation mesurable du champ électrique à l'extérieur de l'espace occupé par l'ion. Pour la plupart des ions, il varie avec la concentration. Cette variation de volume est due à deux causes : a) le volume réel des ions en solution, b) la contraction du solvant, provenant de l'attraction des dipôles de l'eau par l'ion. On appelle cette contraction « électrostriction » (67).

Il est donc intéressant de constater que la variation maximum du volume moléculaire apparent soit observée dans le cas de l'ion trivalent $+A=$. C'est aussi cet ion qui montre la plus forte variation de la rotation optique avec la concentration.

Tout essai en vue de comparer le pouvoir rotatoire de divers ions de ces amino-acides sur des bases physiques est, comme d'ordinaire, rendu impossible, soit par l'absence de procédés de mesure nécessaires pour contrôler les diverses théories présentées, soit par l'impossibilité de réaliser physiquement ces mesures. Dans le cas de la théorie de Born (76), nous n'avons aucun moyen pour déterminer avec un degré de précision suffisant la forme et la dimension de l'ion. La théorie récemment présentée par Beckmann et Cohen (75) est beaucoup plus encourageante. Nous aurons à y revenir à une date ultérieure.

En ajoutant un électron à l'ion $+A=$ de l'acide glutamique, ou en retirant un ($+A= \rightarrow A=$ ou $+A= \rightarrow +A^-$), on produit à peu près la même variation de la rotation ($27,5^\circ$ et $28,0^\circ$, tableau XXIX). Dans le cas de l'acide aspartique (tableau XXX), le retrait d'un électron de $+A=$ produit aussi approximativement la même variation ($30,6^\circ$).

Dans le cas de l'acide aspartique, A^+ et $+A=$ sont pratiquement inverses optiques. Ils ne le sont nettement pas dans le cas de l'acide glutamique.

La différence frappante entre les rotations de l'ion $+A=$ pour les acides glutamique et aspartique peut faire supposer une structure différente de ces ions. Mais le champ électrique d'une charge ponctuelle est inversement proportionnel au carré de la distance. La longueur d'un groupement CH_2 est d'environ 1,26 Å. (77). Dans le cas de l'acide glutamique, deux de ces groupes interviennent entre l'atome asymétrique et le groupe carboxyl, à l'extrémité de la chaîne. Dans l'acide aspartique, nous n'avons qu'un groupe CH_2 . En comparant le rapport des carrés de ces distances au rapport des rotations moléculaires, nous avons :

$$\frac{(1,26)^2}{(2,52)^2} = 0,24 \text{ pour le champ} \quad \text{et :}$$

$$\frac{-9,55}{-37,5} = 0,25 \text{ pour les rotations.}$$

Cette bonne concordance est probablement accidentelle. Une comparaison strictement quantitative est impossible, puisque nous ne connaissons pas la forme de la molécule. Le calcul indique cependant que nous évaluons des quantités du même ordre de grandeur.

Une autre différence extrêmement intéressante entre les ions $+A^-$ des acides d-glutamique et l-aspartique, est que la rotation du premier varie à peu près linéairement avec la concentration, tandis que la rotation du second est proportionnelle à la racine carrée de la concentration. Donc, une diminution de la distance entre le carbone asymétrique et le groupement COO^- placé à l'extrémité de la chaîne entraîne une variation de l'ordre de la relation entre (α) et m .

Le tableau XXIX donne les valeurs de λ_0^2 , constante de dispersion de Drude, calculées à l'aide de l'équation à un terme. Comme nous l'avons précédemment mentionné, on doit attacher peu de sens physique à ces constantes. Nous n'avons utilisé

cette équation que comme une relation quantitative utile. De plus, il n'y a aucune justification physique de l'existence de l'équation de Drude à un terme, qui est essentiellement une approximation (76) (78). D'après cette mesure, un accroissement du nombre des charges augmente la valeur de cette constante. Pour l'ion $+A=$, ce n'est vrai que pour une solution sursaturée, où $1/(\alpha)$ est approximativement fonction linéaire de λ^2 .

L'augmentation de la valeur de cette constante semble liée à une plus grande sensibilité à la concentration.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- (1) Clark, The determination of hydrogen ions. Baltimore, 1928, p. 672.
- (2) *Ibid.*, p. 461.
- (3) Simms, J. Am. Chem. Soc., **45**, 2503 (1923).
- (4) Fales et Mudge, J. Am. Chem. Soc., **42**, 2434 (1920).
- (5) Harned, J. Am. Chem. Soc., **48**, 326 (1926).
- (6) Van Nostrand Chemical Annual, éd. par Olsen, New York, 1934, p. 74.
- (7) Han et Chao, J. Ind. et Eng. Chem., Edit. Analytical, **4**, 229 (1932).
- (8) Michaelis et Mizutani, Z. physik. Chem., **116**, 135 (1925).
- (9) Ogston et Brown, Trans. Farad. Soc., **31**, 574 (1935).
- (10) Harned, A treatise on Physical Chemistry, Edit. par Taylor, 2 ed., New York, vol. I, p. 820.
- (11) Scatchard, J. Am. Chem. Soc., **47**, 2098 (1925).
- (12) Debye et Huckel, Physical. Z., **24**, 185, 334 (1923) ; Rec. trav. chim. **42**, 597 (1923) ; Physical. Z., **25**, 97 (1924).
- (13) Graffunder et Heymann, Z. physik, **72**, 744 (1931).
- (14) Harned et Hamer, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2194 (1933).
- (15) Bredig, Z. Elektrochem., **6**, 33 (1899).
- (16) Walker, Proc. Roy. Soc., **73**, 155 (1904) ; **74**, 271 (1904).
- (17) Küster, Z. anorg. Chemie, **13**, 136 (1897).
- (18) Bredig, Z. Electrochem., **6**, 33 (1899).
- (19) Bjerrum, Z. physik. Chem., **104**, 147 (1923).
- (20) Blüh, Z. physik. Chem., **106**, 341 (1923).
- (21) Hedestrand, Z. physik. Chem., **135**, 36 (1928).
- (22) Devoto, Gazz. Chim. Ital., **60**, 520 (1930).
- (23) Wyman et McMeekin, J. Am. Chem. Soc., **55**, 915 (1933).

- (24) Cohn, *Ergebnisse der Physiol.*, **33**, 781 (1931).
- (25) Mehl et Schmidt, *J. Gen. Physiol.*, **18**, 467 (1935).
- (26) Larsson, *Z. anorg. Chem.*, **125**, 281 (1922).
- (27) Van Slyke, *J. Biol. Chem.*, **52**, 525 (1922).
- (28) Harris, *J. Chem. Soc.*, **123**, 3294 (1923); *Proc. Roy. Soc. (B)*, **95**, 440 (1923).
- (29) Auerbach et Smolezyk, *Z. physik. Chem.*, **110**, 65 (1924).
- (30) Simms, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1239 (1926).
- (31) Söderbäck, *Aktiv. f. Kemi, Miner., Geol.*, **11A**, N° 8 (1933).
- (32) Nims et Smith, *J. Biol. Chem.*, **101**, 401 (1933).
- (33) Owen, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 24 (1934).
- (34) Walden, *Z. physik. Chem.*, **8**, 489 (1891).
- (35) Holmberg, *Z. physik. Chem.*, **62**, 726 (1908).
- (36) Tague, *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 173 (1920).
- (37) Kirk et Schmidt, *J. Biol. Chem.*, **81**, 237 (1929).
- (38) Harris, *J. Biol. Chem.*, **84**, 179 (1929).
- (39) Andrlik, *Z. Ver. Deut. Zuckerind.*, **1903**, 948.
- (40) Wood, *J. Chem. Soc.*, **1914**, 1988.
- (41) Lutz et Jirgensons, *Ber. d. Deut. Chem. Gesell.*, **63A**, 448 (1930).
- (42) Levene, Bass, Rothen et Steiger, *J. Biol. Chem.*, **81**, 687 (1929).
- (43) Lewis et Randall, *Thermodynamics*, New York, 1923, p. 382.
- (44) Levene, Simms et Bass, *J. Biol. Chem.*, **70**, 243 (1926).
- (45) Levene, Bass, Steiger et Bencowitz, *J. Biol. Chem.*, **72**, 815 (1927).
- (46) Vlès et Vellinger, *Compt. Rend.*, **180**, 742 (1925); *Bull. Soc. Chim. (4 ser.)*, **37**, 841 (1925); *Arch. Phys. Biol.*, **5**, 31 (1926).
- (47) Michaelis, *Die Wasserstoffionenkonzentration*, Berlin, 1922, vol. I, p. 52.
- (48) Vellinger, *Compt. Rend.*, **194**, 718 (1932).
- (49) Pertzoff, *J. Biol. Chem.*, **100**, 97 (1933).
- (50) Dalton et Schmidt, *J. Biol. Chem.*, **103**, 549 (1933).
- (51) Clough, *J. Chem. Soc.*, **113**, 526 (1918).
- (52) Borsook et Huffman, *J. Biol. Chem.*, **99**, 663 (1933).
- (53) Landolt, *Ber.* **6**, 1077 (1873).

- (54) Oudemans, Ann. **182**, 33 (1876) ; **197**, 48 (1879) ; **209**, 38 (1881).
 - (55) Hâdrich, Z. physik. Chem., **12**, 476 (1893).
 - (56) Voir Partie IV.
 - (57) Biot, Ann. Chim. phys., **10**, 385 (1844).
 - (58) Jasse, Compt. Rend., **198**, 163 (1934).
 - (59) Fajans, Kohner et Geffcken, Z. Elektrochem., **34**, I (1928).
 - (60) Kohner, Z. physik. Chem. (B), **1**, 427 (1928).
 - (61) Geffcken, Z. physik. Chem. (B), **5**, 81 (1929).
 - (62) Traube, Ahren's Vorträge, **4**, 255 (1899).
 - (63) Gucker, Chem. Rev., **13**, 111 (1933).
 - (64) Gucker, J. Physical Chem., **38**, 307 (1934).
 - (65) Masson, Phil. Mag., **8**, 218 (1928).
 - (66) Cohn, McMeekin, Edsall et Blanchard, J. Am. Chem. Soc., **56**, 784 (1934).
 - (57) Webb, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2589 (1926).
 - (68) Chappuis, Bur. intern. Poids et Mesures. Trav. et Mém., **13** (1907).
 - (69) Thiesen, Wiss. Abh. d. Physik (Techn. Reichsanst.), **4**, 1 (1904).
 - (70) Pertzoff, Bull. Soc. Chim. (5), **3**, 368 (1936).
 - (71) Pertzoff, Bull. Soc. Chim. (5), **1**, 1621 (1934).
 - (72) Clough, J. Chem. Soc., **107**, 1509 (1915).
 - (73) Peychès, J. Phys. Rad. (7), **4**, 594 (1933).
 - (74) Rule et McLean, J. Chem. Soc., **1932**, 1400.
 - (75) Beckmann et Cohen, J. Chem. Physics, **4**, 784 (1936).
 - (76) Born, Proc. Roy. Soc. (A), **150**, 84 (1935).
 - (77) Cohn, Annual Rev. Biochem., Edit. par Luck, vol. IV, 1935, p. 93.
 - (78) Kuhn, Z. physik. Chem., **B4**, 14 (1929).
Kuhn et Braun, Ibid., **B8**, 281 (1930).
-

NOTATIONS UTILISÉES

(α) Nous avons exprimé la concentration en grammes d'acide glutamique ou aspartique dans 100 cm³ de solution à la température de la mesure.

(α)^o ou (α)_o — Pouvoir rotatoire spécifique pour une dilution infinie.

(M) — Rotation moléculaire : (M) = (α) $\times$ poids moléculaire de l'ion/100.

λ^2 et λ_o^2 — en Å $\times 10^{-8}$.

k — Constantes diverses ou constante rotatoire de l'équation de Drude.

K — Constante d'équilibre.

K' — Constante de titrage.

d — Densité.

m , $m_{A=}$, etc. — Concentration en molécules-grammes par litre de solution à la température de la mesure.

p = — $\log_{10}$.

γ_H , γ_{H+} , $\gamma_{A=}$, etc. — Coefficient d'activité individuelle des ions, définis pour (H⁺) de HCl par $-\log \gamma_H = \text{pH} + \log m_{\text{HCl}}$.

$\text{pH} = \frac{\text{F.E.M.}_{\text{obs.}} - 0,2458 \text{ ou } 0,2582,}{0,0001983 T}$

T étant la température absolue.

t — Température en degrés centigrades.

|| — Le potentiel de jonction est négligeable.

| — Siège d'une différence de potentiel.

Δ — Différence de deux quantités.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	5
---------------------------	----------

PREMIÈRE PARTIE

Technique des mesures polarimétriques	7
§ 1. — Polarimètre et Monochromateur	9
§ 2. — Tubes polarimétriques et systèmes de remplissage.	10
§ 3. — Contrôle de la température	15
§ 4. — Les mesures de densité	17
§ 5. — L'acide d-glutamique	19

DEUXIÈME PARTIE

Mesures électro-chimiques. — Relation entre le pouvoir rotatoire et la dissociation	21
§ 1. — Appareils et matériel employés dans l'étude de l'activité des ions hydrogène	23
§ 2. — La F. E. M. de $\text{H}^+ \text{ (KCl sat.) KCl sat., HgCl} \mid \text{Hg}$ et l'activité de HCl dans l'alcool à 25 mol. %	26
§ 3. — Activité de la soude et constante de dissociation de l'eau dans l'éthanol à 25 mol. %	35

§ 4. — La dissociation des ampholytes	38
§ 5. — Les constantes titrimétriques de l'acide d-glutamique dans l'eau à 25 mol. % C_2H_5OH	43
§ 6. — La relation entre les constantes de dissociation et le pouvoir rotatoire	50
a) Le pouvoir rotatoire et l'ionisation	50
b) Calcul des constantes de dissociation d'après la mé- thode de Wood	57
c) Méthode de Levene	61
d) Méthode de Vlès et Vellinger	64

TROISIÈME PARTIE

Le pouvoir rotatoire des ions de l'acide d-glutamique en fonc- tion de la concentration	69
§ 1. — Le pouvoir rotatoire des ions de l'acide glutamique dans la zone isoélectrique	71
§ 2. — Pouvoir rotatoire de l'ion $HOOC-CH(NH_3^+)-CH_2-CH_2-COOH$	80
a) Pouvoir rotatoire spécifique de l'acide glutamique, lorsqu'on ajoute à une quantité constante de cet acide une quantité variable d'acide fort	81
b) Pouvoir rotatoire de l'acide glutamique lorsqu'on ajoute à une quantité constante d'acide chlorhydrique une quantité variable de chlorhydrate d'acide glutamique.	83
§ 3. — Pouvoir rotatoire de l'ion : $^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COO^-$	90
a) Pouvoir rotatoire spécifique de : $^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-COO^-$, lorsqu'à une quantité constante de NaOH est ajoutée une quantité variable de glutamate disodique	91

b) Pouvoir rotatoire de l'ion $^-OOC-CH(NH_3^+)-CH_2-CH_2-COO^-$ lorsque la concentration varie, le rapport entre le sel de l'acide aminé et la soude restant constant	98
§ 4. — Pouvoir rotatoire de l'ion : $^-OOC-CH(NH_3^+)-CH_2-CH_2-COO^-$	109
a) Pouvoir rotatoire optique de l'ion $+A^-$ en fonction de la concentration et de la température	110
b) Dispersion du glutamate monosodique	127
c) Réfraction moléculaire du glutamate monosodique ...	132
d) Densité et volume moléculaire apparent du glutamate monosodique	133
e) Influence de l'oxyde de deutérium et de l'éthanol sur le pouvoir rotatoire des sels de sodium de l'acide glutamique	139
§ 5. — Rotation spécifique d'une solution équimoléculaire de glutamate monosodique et disodique	141

QUATRIÈME PARTIE

Pouvoir rotatoire des ions de l'acide l-aspartique en fonction de la concentration	145
§ 1. — L'ion $NH_3^+-CH-CH_2-(COOH)_2$	148
§ 2. — L'ion $NH_3^+-CH-CH_2-(COO^-)_2$	150
§ 3. — L'ion $NH_2-CH-CH_2-(COO^-)_2$	157
Quelques conclusions	159
Index bibliographique	164
Notations utilisées	167

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Tentatives de synthèses des protéïnes.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 16 avril 1937,

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

M. GODECHOT.

Vu et permis d'imprimer,
Montpellier, le 16 avril 1937,

Le Recteur :

TAILLIART.

